

Festkörper als Ausgangsstoffe zur Erzeugung von Mischoxid-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

NIKOLAOS SEFERIADIS

aus Athen / Griechenland

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald

Zürich 1986

Zentralstelle der Studentenschaft

Festkörper als Ausgangsstoffe zur Erzeugung von Mischoxid-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen

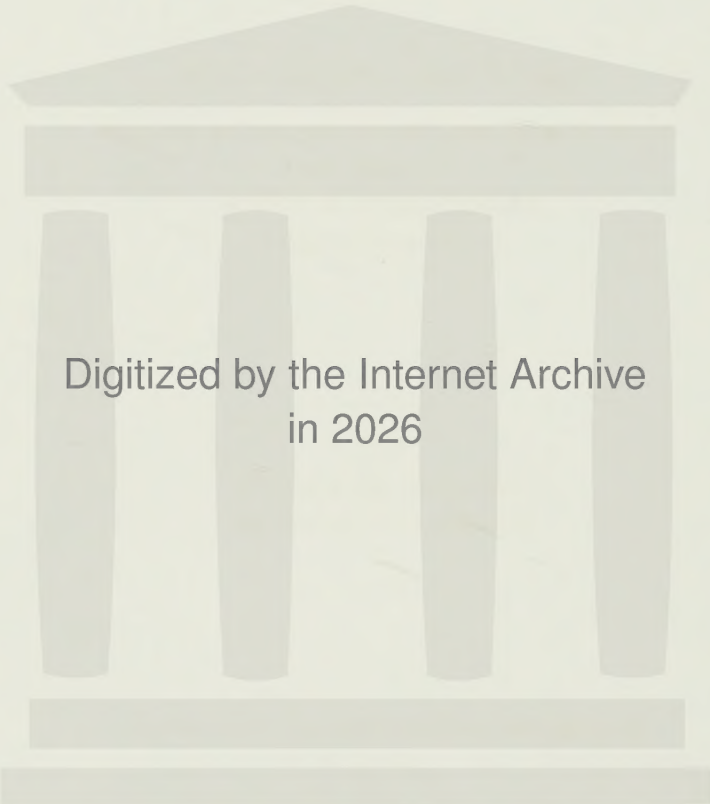
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
NIKOLAOS SEFERIADIS
aus Athen / Griechenland

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald

Zürich 1986
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

"Οτι μεν ουν τα μεν ποιητικα τα δε παθητικα φανερον.
Διωρισμενων δε τουτων ληπτεον αν ειη τας εργασιας αυτων
αις ουτως εργαζονται τα ποιητικα και των παθητικων
τα ειδη."

Αριστοτελης, Μετεωρολογια, Δ,1

["It is clear that the one substances (we would nowadays say: the catalysts) are active, the others (the substrates) are passive. When this has been stated, one must know both the interactions by which the active substances act, and also the groups of passive substances"]

G.-M. Schwab, History of Concepts in Catalysis,
Catalysis, Science and Technologie, Vol.2, 1-11(1981)

meiner Familie

Meinem Lehrer, Prof. Dr. H.R. Oswald, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, bin ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Lösung von Problemen theoretischer und praktischer Art und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu bleibendem Dank verpflichtet.

Im weiteren möchte ich mich bei den Herren PD Dr. E. Dubler, Dr. G.B. Jameson und Dr. W. Bensch für ihre Unterstützung bei einigen Strukturbestimmungen an Einkristallen herzlich bedanken.

Ein spezieller Dank geht an Herrn Dr. R. Prewo, der mir bei mehreren Problemen kristallographischer Natur wiederholt behilflich war.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Chr. Bärlocher für die Aufnahme eines Datensatzes am Pulverdiffraktometer und für seine Hilfe bei der Benützung des X-Ray Rietveld Programm-Systems, Herrn Dr. J. Sommerauer für eine aufwendige Elementaranalyse an Einkristallen mit der Mikrosonde und Herrn Dr. J. Roos für die Messung eines Festkörper-NMR-Spektrums.

Ich möchte an dieser Stelle auch meinen Kollegen Dr. E. Gamp für ESR- und P. Kuhn für magnetische Suszeptibilitäts-Messungen danken.

Ebenfalls danke ich Herrn A. Portmann für elektronenmikroskopische Aufnahmen und für seine Hilfe bei der Bewältigung von vielen technischen Problemen, sowie Frau A. Scherrer für die Ausführung von photographischen Arbeiten.

Besonders herzlich gedankt sei auch Frau R. Emmenegger für die Reinschrift dieser Dissertation und Herrn F.A. Sarott für Mithilfe bei graphischen Arbeiten.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen sowie Mitarbeitern der Chemischen Institute der Universität Zürich bedanken, die in kameradschaftlicher Atmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	4
2.1. Festkörperchemie und heterogene Katalyse	4
2.2. Mischoxid-Katalysatoren	9
2.2.1. Allgemeines	9
2.2.2. Herstellungsmethoden	16
3. Ziel der vorliegenden Arbeit: Problemstellung, Systemwahl	19
4. Experimentelles - Methodik	25
5. Darstellung, Struktur und thermisches Verhalten ausgewählter Phasen	29
5.1. Kupfer / Chrom - Verbindungen	29
5.1.1. $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	29
5.1.2. $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$	42
5.1.3. $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54
5.1.4. CuCrO_4	59
5.1.5. $\text{Cu(NH}_3)_4\text{CrO}_4$	65
5.1.6. " $\text{NH}_4\text{Cu(OH)CrO}_4$ "	83
5.1.7. $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$	92
5.1.8. $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$	101
5.1.9. $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$	112
5.2. Zink / Chrom - Verbindungen	124
5.2.1. " $\text{NH}_4\text{Zn(OH)CrO}_4$ "	124
5.2.2. $\text{Zn(NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	134
5.2.3. $\text{Zn(NH}_3)_3\text{CrO}_4$	142
5.3. Kupfer / Mangan - Verbindungen	150
5.3.1. $\text{Cu(NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$	150
5.3.2. $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$	159
5.4. Bismut / Chrom - Verbindungen	162
5.4.1. $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (monokline Form)	165

5.4.2. $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (trikline Form)	172
5.4.3. $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$	179
6. Diskussion	186
7. Zusammenfassung	189
8. Literaturverzeichnis	192
9. Anhang (Röntgenpulverdiagramme)	202

1. Einleitung

Hauptsächliche Zielsetzungen und Arbeitsgebiete der **anorganischen Chemie** sind die Gewinnung und Nutzung von Kenntnissen sowohl der speziellen Natur der verschiedenen Elemente und deren Verbindungen (Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Verhalten derselben) als auch der allgemeinen Regeln und Gesetzmässigkeiten, die sich aus dem Vergleich des Verhaltens der verschiedenen Stoffe ergeben, und von den Ursachen, durch welche deren Eigenschaften und Verhalten letzten Endes bestimmt werden [1].

Die Festkörperchemie hat während der letzten Jahrzehnte in theoretischer und praktischer Hinsicht sehr an Bedeutung gewonnen, besonders weil für technische Anwendungen in steigendem Masse Festkörper mit extremen Eigenschaften benötigt werden [2]. Obwohl Festkörperreaktionen, d.h. alle Reaktionen, an denen feste Stoffe beteiligt sind, seit langem verwendet werden (z.B. die Herstellung von keramischen Werkstoffen oder das Brennen von Kalk), konnten zum Verständnis dieser Reaktionsabläufe nötige theoretische Grundlagen erst zu Beginn dieses Jahrhunderts hergeleitet werden.

Aristoteles glaubte, dass nur flüssige Stoffe miteinander reagieren können : "ta hygra meikta malista ton somaton". Die Möglichkeit eines Transportes der Reaktionspartner durch den Festkörper erschien damals unmöglich. Er versuchte, Festkörperreaktionen durch Verflüssigung der Reaktionszone oder Transport über die Gasphase zu erklären. Aus Untersuchungen von Spring [3,4] an Reaktionen zwischen festen Salzen konnte erstmals Ende des 19. Jahrhunderts angenommen werden, dass **Materietransport** im Festkörper möglich ist. Die spätere Entwicklung der Festkörperchemie wurde durch grundlegende Studien von Tammann [5,6], Hedvall [7,8,9,10] und Jander [11,12] geprägt und führte über die von Frenkel [13], Wagner [14,15,16] und Schottky [17,18] erarbeitete **Fehlordnungstheorie** sowie über die von Wadsley und anderen erforschte **Nichtstöchiometrie** [19,20] zu den heute noch gültigen thermodynamischen Modellvorstellungen, welche eine Interpretation der Festkörperreaktionen auf atomarer Ebene erlauben.

Die **Reaktivität** von Festkörpern ist direkt abhängig von der Beweglichkeit (Diffusion) einzelner Atome bzw. Ionen im Kristallgitter. Diese wird durch die Existenz von Gitterstörungen (Punktdefekte, Versetzungen, Kleinwinkelkorngrenzen, etc.) begünstigt, welche nicht nur eine zeitliche, sondern auch eine räumliche Abhängigkeit des Reaktionsablaufes bedingen. Die von Kohlschütter [21] eingeführte ältere, sehr weit gefasste Bezeichnung **Topochemie** dient dazu, chemische Reaktionen zu beschreiben, welche örtlich gebunden im Innern oder an der Oberfläche eines Festkörpers ablaufen. Eine Uebersicht der umfangreichen Literatur über Reaktionen im festen Zustand verschaffen die Monographien von Hedvall [22,23], Hauße [24] und Schmalzried [25,26].

Die gegenwärtige **Entwicklung** der Festkörperchemie ist vor allem durch Bestrebungen gekennzeichnet, den Mechanismus und die Kinetik von Festkörperreaktionen zu untersuchen [27]. Mitentscheidend ist dabei die Entwicklung neuer physikalischer Mess- und Analysenmethoden, welche die Erfassung der notwendigen experimentellen Daten ermöglichen. Viele dieser Aspekte werden in der Monographie von Boldyrev und Meyer [28] besprochen.

Um den Ablauf solcher Prozesse verstehen zu können, sind Kenntnisse über die **Realstrukturen** von Festkörpern bis in den atomaren Bereich sowie deren Einfluss auf das **chemische Verhalten** wichtige Voraussetzungen [29]. Diese erlauben die gezielte Herstellung von technisch anwendbaren Festkörpern mit spezifischen mechanischen, thermischen und katalytischen Eigenschaften [30].

Die wirtschaftliche Bedeutung besonders der heterogen-katalytischen Prozesse führt zur Entwicklung neuer, wirkungsvoller Katalysatoren. Die Probleme der **heterogenen Katalyse** werden heute unter Anwendung zahlreicher Methoden bearbeitet. Klassische sowie moderne chemische und physikalische Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Katalysatoren in allen Stadien der Herstellung hinsichtlich ihrer strukturellen, chemischen und katalytischen Eigenschaften sind heute unentbehrliche Hilfsmittel, um Einblick in diese Zusammenhänge zu gewinnen und den Entwicklungsaufwand für neuartige oder verbesserte Katalysatoren zu rationalisieren [31].

Durch die **Herstellungsbedingungen** werden in oft nur schwer übersehbarer Weise sowohl die physikalischen Eigenschaften des Katalysators - z.B. die aktive Oberfläche, das Porengefüge und die Festigkeit - als auch die Phasenzusammensetzung beeinflusst.

Oxidische Mehrkomponenten-Systeme haben sich in der Industrie bei katalytischen Prozessen in vielen Fällen als besonders aktiv und selektiv erwiesen. Bei geschickter Wahl der **Herstellungsparameter** gelingt es häufig, einen Mehrkomponenten-Katalysator mit homogener Verteilung der einzelnen Komponenten und höchster katalytischer Wirkung herzustellen. Stellt man oxidische Phasen aus Mischungen der betreffenden Oxide her, so sind infolge langer Diffusionswege hohe Temperaturen sowie lange Reaktionszeiten notwendig, und die Produkte sind deshalb wenig reaktiv. Bei der Herstellung aus Edukten, in denen Metallionen bereits "atomar gemischt" vorliegen, ist dies nicht der Fall, d.h. es sollten besonders "aktive" Phasen erhältlich sein [32,33].

Wichtige Beiträge zur Optimierung der Erzeugung von Katalysatoren sind zu erwarten, indem man als Ausgangsstoffe für die thermische Erzeugung von gemischten Katalysatoren **Vorläufer** wählt, welche die Aktivkomponenten als Kationen und/oder Anionen in atomarer Verteilung enthalten. Auch aus der Sicht der Festkörperchemie erscheinen **thermische Zersetzungsreaktionen** des Typs :



als geeignete Systeme für kinetisch-mechanistische Untersuchungen, weil deren **Reaktionsmechanismus** durch Vergleich zwischen Edukt- und Produktstrukturen weitgehend aufgeklärt werden kann. Dies erfordert Messungen an eindeutig definierten Systemen, nämlich an Einkristallen [34,35,36,37,38].

Ein allgemeines Ziel dieser Arbeit liegt darin, Systeme zu untersuchen, die zu praxisrelevanten Produkten führen, und Beiträge zur Lösung offener Fragen der Darstellung, Struktur und chemischen Reaktivität von festen Stoffen zu liefern.

2. Literaturübersicht

2.1. Festkörperchemie und heterogene Katalyse

Im allgemeinen versteht man unter dem Begriff Katalyse die Beschleunigung bzw. die Gleichgewichtseinstellung einer chemischen Reaktion unter Wirkung eines Stoffes, des Katalysators, der im Verlaufe der Reaktion im wesentlichen unverändert bleibt. Seine Wirkung besteht darin, dass er an der Reaktion teilnimmt und dadurch ihren Mechanismus verändert. Er vermag jedoch keine Reaktion auszulösen bzw. ihre Geschwindigkeit zu beeinflussen, wenn diese nicht auch thermodynamisch begünstigt ist.

Der Mensch kam schon auf kulturhistorisch sehr früher Stufe durch lebensmitteltechnologische Verfahrensweisen enzymatischer Natur, wie z.B. bei der Bereitung von Wein, Essig und Sauerteig, mit der Katalyse in Berührung. Bei diesen Vorgängen liefert die Natur selbst den Katalysatorwirkstoff, ohne dass dessen Bedeutung zunächst erkannt wurde. Eine überraschende Parallele zu späteren Erfahrungen auf dem Gebiet der Katalyse war die Vorstellung der Alchimisten im Mittelalter über den "Stein der Weisen", einen Stoff (=Katalysator), der die Eigenschaft haben sollte, nur durch seine Anwesenheit unedle Metalle in Gold zu verwandeln.

Die erste bewusste praktische Anwendung von Katalysatoren ist aber bereits im 8. Jahrhundert in der Herstellung von Ether durch Destillation von Alkohol unter Beigabe von Schwefelsäure anzutreffen. Auch bei der Synthese von Schwefelsäure durch Verbrennen von Schwefel an der Luft verwendete man schon im 17. Jahrhundert kleine Mengen von Mauersalpeter. Diese Erfahrungen führten schliesslich durch systematische Studien zur wissenschaftlichen Erkenntnis der Katalyse.

Am Ende des 18. Jahrhunderts wurde von Parmentier (1781) die katalytische Wirkung von Wein- und Essigsäure bei der Verzuckerung von Stärke und später von Scheele (1782) die Veresterung von organischen Säuren mit Alkohol in Gegenwart von Mineralsäuren entdeckt. Etwa zur gleichen Zeit wurden dann auch die ersten Feststoffkatalysatoren angewendet [39] :

1796	van Marum	Dehydrierung von Alkohol an glühendem Kupfer
1783-97	Priestley, Deichmann	Dehydratisierung von Alkohol zu Ethylen und Wasser beim Durchleiten durch gebrannten Ton, Tonerde oder Kieselsäure
1803-18	Davy, Berthollet, Thénard	Spaltung von Ammoniak durch Metalle (Fe>Cu>Ag>Au>Pt)
1810	Gay-Lussac	HCN-Spaltung zu Kohle, Stickstoff und Wasser durch Eisen
1815	Thénard	H ₂ O ₂ -Zersetzung an Metallen bzw. Metalloxiden (Ag, Ag ₂ O, MnO ₂ , etc.)
1816-23	Davy, Döbereiner	Entzündbarkeit brennbarer Gas/Luft-Gemische an feinverteilten Metallen (z.B. Pt-Schwamm)

In einer relativ kurzen Zeitspanne wurden zahlreiche neue katalytische Prozesse entwickelt. Für eine ausführliche Beschreibung all dieser Reaktionen sei auf die Monographien von Mittasch [40] und Schwab [41] verwiesen.

Der erste grosstechnisch geführte katalytische Prozess war die Gewinnung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff an Kupfersulfat (Deacon, ca. 1867). Mit der technischen Realisierung der Ammoniak-Synthese aus den Elementen mit aktiviertem Fe-Katalysator (Haber, Bosch, Mittasch u.a., 1908-14) wurde grundsätzlich die wirtschaftliche Bedeutung der Katalyse erkannt. Heute werden ca. 80-90 % aller Prozesse, hauptsächlich auf dem Gebiet der Petrochemie und der Darstellung von Kunststoffen, unter Beteiligung von Katalysatoren durchgeführt [42].

Seit der ersten phänomenologischen Beschreibung eines Katalysators durch Berzelius und Mitscherlich (1833-36) gelang es um die Jahrhundertwende durch Arbeiten von Ostwald, Bredig und Bodenstein, katalytische Vorgänge reaktionskinetisch zu interpretieren. Entscheidend war dabei die Entwicklung der **chemischen Thermodynamik** durch van't Hoff, Horstmann und Clausius. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden dann von Sabatier, Langmuir, Rideal und Hinshelwood die ersten grundlegenden Studien zur Mechanistik katalytischer Reaktionen durchgeführt [43].

Trotz Kenntnis einer grossen Zahl von Einzeltatsachen über katalytische Reaktionen [44] ist es jedoch bis heute noch nicht gelungen, die **fundamentalen Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Substrat- sowie Katalysatoreigenschaften** hinreichend zu erklären. Dies hängt damit zusammen, dass katalytische Vorgänge im allgemeinen Ueberlagerungen mehrerer komplexer Teilprozesse chemischer und physikalischer Natur darstellen.

Heterogen katalytische Reaktionen von gasförmigen oder flüssigen Reaktanten an festen Stoffen besitzen eine grosse praktische Bedeutung. Die reaktionsbeschleunigende Wirkung eines festen Katalysators beruht darauf, dass er durch Senkung der Aktivierungsenergie einen oder mehrere der an der Reaktion beteiligten Stoffe in eine für die Bildung des aktivierten Komplexes sterisch und energetisch günstige Form überführt. Der **Ablauf heterogen katalytischer Reaktionen** kann im allgemeinen wie folgt zusammengefasst werden:

- Adsorption bzw. Chemisorption der Reaktionsteilnehmer an der Oberfläche des Katalysators
- Reaktion der adsorbierten Spezies
- Desorption der gebildeten Produkte

Dieser Mechanismus hängt stark von den Reaktionsbedingungen (Partialdruck, Temperatur) und Diffusionsvorgängen ab und wird begünstigt durch instabile Zwischenverbindungen und aktive Oberflächenzentren (Kristallflächen, Stufen-, Terrassenversetzungen, Einzelatome in koordinativ günstiger Umgebung) [45].

Die Entwicklung und technische Realisierung eines neuen katalytischen Prozesses ist vielschichtig und beinhaltet im wesentlichen drei Schritte, nämlich die Wahl des Katalysators, der Prozessbedingungen und des Reaktors. Der erste Schritt setzt neben viel Empirie Modellvorstellungen über den Ablauf des Reaktionsmechanismus voraus und wird zusätzlich durch technologische und ökonomische Erwägungen bestimmt [46].

Für das Gebiet der Katalyse ist charakteristisch, dass oft die technische Entwicklung eines Verfahrens der vollständigen Erschliessung des Verständnisses durch die Wissenschaft voraussetzt. Die Eignung von **Festkörpern als Katalysatoren** für technische Prozesse beruht auf vier wichtigen Eigenschaften:

- Aktivität
- Selektivität
- Lebensdauer
- mechanische Festigkeit

Diese werden im wesentlichen durch die chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften der aktiven Komponenten an der Katalysatoroberfläche und durch die Herstellungsbedingungen bestimmt (Phasenzusammensetzung, Kristalldefektstruktur, Topographie der Oberfläche, Porengefüge, etc.). Optimale Eigenschaften werden oft durch den Einfluss von Hilfskomponenten erreicht. Man unterscheidet je nach Art des Einflusses zwischen Promotoren (Aktivatoren, Inhibitoren), Stabilisatoren (strukturelle Verstärker), Trägern, etc. [31].

Festkörperkatalysatoren können nach Art der zu katalysierenden Reaktion (z.B. Hydrier-, Oxidationskatalysatoren usw.) oder nach chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften eingeteilt werden. Darunter trifft man Metalle und Legierungen, Halbleiter-Oxide, Halogenide, Sulfide, feste Säuren und Basen (Isolatoren), Zeolithe, Uebergangsmetallkomplexe und Einlagerungsverbindungen (z.B. von Graphit) [31,47,48].

Heterogen-katalytische Umsetzungen werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt: Redox- und Säure/Base-Reaktionen. Zur Redoxkatalyse zählen Oxidations-, Reduktions-, Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Sie werden auch unter dem Begriff homolytische Reaktionen zusammengefasst und sind durch Aufspaltung von bindenden Elektronenpaaren und Elektronenübergänge zwischen den reagierenden Molekülen charakterisiert. Die Wirkungsweise des Katalysators beruht auf der Beweglichkeit von Elektronen (Bändermodell) im Festkörper. Durch Austausch von Elektronen zwischen Katalysator und Reaktanden wird die Bildung von homöopolaren Bindungen ermöglicht. Redoxkatalysatoren müssen gute Elektronenakzeptoren bzw. Elektronendonatoren sein. Solche Eigenschaften besitzen z.B. Ubergangsmetalle und deren Verbindungen (Oxide, Sulfide). Zur zweiten Gruppe gehören alle Isomerisierungs-, Crack-, Disproportionierungs-, Anlagerungs-, Substitutions- und Deaminierungsreaktionen sowie einige Polymerisierungsreaktionen, bei denen die Reaktanden mit dem Katalysator unter Beteiligung freier Elektronenpaare heteropolare Bindungen eingehen. Die freien Elektronenpaare werden direkt von den Reaktanden oder vom Katalysator geliefert, können aber auch durch heterolytischen Bindungsbruch in den Reaktanden erzeugt werden. Beispiele solcher Katalysatoren sind einfache Oxide von Hauptgruppen-Elementen oder deren komplexe Säuren und Salze mit Brönsted- oder Lewis-Säure-Base-Eigenschaften [49,50].

Durch den Einsatz neuartiger, hochempfindlicher Messtechniken, insbesondere zur Charakterisierung von Katalysatoroberflächen (ESCA, SIMS, AES, ISS, etc.), und durch die Erforschung der Reaktivität der beteiligten Stoffe bei katalytischen Reaktionen ist es heute möglich, die Katalysatorauswahl wesentlich zu erleichtern [51,52,53].

2.2. Mischoxid-Katalysatoren

2.2.1. Allgemeines

Oxidische Phasen gehören wegen der grossen stofflichen Mannigfaltigkeit zu den fundamentalsten Verbindungen in der Natur. Sauerstoff kann praktisch mit allen Elementen des Periodensystems (ausser mit den leichteren Edelgasen) Verbindungen eingehen. Aufgrund eines breiten Spektrums von spezifischen Eigenschaften [54,55] sind Oxide im Zusammenhang auch mit technischen Anwendungen (z. B. Hochtemperaturwerkstoffe, elektronische Komponentenbestandteile, Pigmente) von besonderem Interesse für die Festkörperchemie.

Vor allem aber haben Metalloxide wegen ihrer katalytischen Aktivität eine praktische Bedeutung bei heterogen-katalytischen Prozessen. Dabei werden sie verschiedenartig eingesetzt [56]:

1. Redox-Katalysatoren (Halbleiter)
2. Säure/Base-Katalysatoren (Isolatoren)
3. Vorläufer von aktiven Phasen
4. Träger von katalytisch aktiven Phasen

Unter den wichtigsten stabilen einfachen Oxiden, die als Basis von Katalysatoren und Träger Verwendung finden, sind sowohl Oxide von Hauptgruppenelementen mit Isolatoreigenschaften:

MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 ,

als auch Oxide von Uebergangselementen mit Halbleiter-Charakter:

TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 (n-Typ)

Cu_2O , NiO , CoO , Cr_2O_3 (p-Typ)

Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CuO (intrinsisch),

sowie auch Oxide von Hauptgruppenelementen, die n-Typ Halbleiter bilden:

ZnO , MgO , SnO_2 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 .

Aufgrund ihres unterschiedlichen Gitterbaus lassen sie sich kristallchemisch in verschiedene Strukturtypen einteilen (Tabelle 1):

Tab. 1: Kristallstrukturen einiger Metalloxide nach [57]

Aufbauprinzip	Stöchiometrie sowie Koordinationszahlen von M und O	Strukturtyp	Beispiele
Unendliche 3-dimensionale Bauelemente	MO ₃ 6:2	ReO ₃	WO ₃
	MO ₂ 8:4	Fluorit	ZrO ₂ , CeO ₂ , ThO ₂ , UO ₂
	6:3	Rutil	TiO ₂ , VO ₂ , PtO ₂ , SnO ₂ , CrO ₂ , MoO ₂ , WO ₂ , MnO ₂ , ReO ₂
	M ₂ O ₃ 6:4	Korund	Al ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃
		A-M ₂ O ₃	Sesquioxide der 4f- und 5f-Elemente
		B-M ₂ O ₃	
	6:4	C-M ₂ O ₃	
	MO 6:6	Natriumchlorid	MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO,
	4:4	Wurtzit	BeO, ZnO
	MO ₂ 4:2	SiO ₂	GeO ₂
	M ₂ O 2:4	Cuprit	Cu ₂ O, Ag ₂ O
	4:8	Antifluorit	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O MoO ₃ , As ₂ O ₃ , PbO, SnO
Schichten			HgO, SeO ₂ , CrO ₃ , Sb ₂ O ₃
Ketten			RuO ₄ , OsO ₄ , Tc ₂ O ₇ , Sb ₄ O ₆
Moleküle			

Für eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Strukturtypen sei auf die Monographien von Wells [57] und Galasso [58] verwiesen.

Der Einfluss der Struktur auf die katalytischen Eigenschaften der jeweiligen Oxide kann nur im Zusammenhang mit weiteren charakteristischen Festkörpereigenschaften gedeutet werden.

Katalytische Oxidationsreaktionen an Halbleiter-Oxiden können auf zwei verschiedene Arten ablaufen: Elektrophil oder nukleophil. Zuerst werden Sauerstoff- oder organische Moleküle aus der Reaktandenphase unter Beteiligung von Elektronen aus dem Festkörper aktiviert und anschliessend folgt Insertion vom Gittersauerstoff.

Viele physikalische Eigenschaften halbleitender Verbindungen sind meist mit Defekten im Kristallgitter verknüpft. Ursache der Kristallfehlordnung ist entweder der Einbau von nieder- oder höherwertigen Fremdionen in das Wirtsgitter oder eine thermodynamisch bedingte Nichtstöchiometrie [59]. Durch eine energetische Betrachtung im Bändermodell ergeben sich wichtige Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität und den elektronischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Elektronenaustrittsarbeit, etc.).

Aus einer Reihe von experimentell erfassten Daten katalytischer Umsetzungen lassen sich empirische Korrelationsbeziehungen zwischen thermodynamischen oder anderen physikalisch-chemischen Parametern und der Aktivität bzw. Selektivität von Oxidkatalysatoren bestimmen. Solche Beziehungen haben keinen universellen Anwendungscharakter, können aber oft bei der Voraussage der katalytischen Eigenschaften und bei der Auswahl des geeigneten Oxides für eine bestimmte Reaktion sehr nützlich sein.

Die hohe katalytische Aktivität und Abstufung der Selektivität von Ubergangsmetalloxiden bei Redox-Reaktionen wird zum Beispiel mit Unterschieden in der Elektronegativität, im Ionisationspotential des Kations, oder mit der "Entfernbarkeit" des Gittersauerstoffs erklärt. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Elektronenkonfiguration am Metallatom (nicht aufgefüllte d-Hülle, Kristallfeld-Stabilisierungsenergie bei der Bildung von Oberflächenkomplexen) und die Bindungsenergie des Metalls zum Sauerstoff. Die katalytische Aktivität z.B. von Oxiden der 3d-Metalle ist keineswegs eine monotone Funktion der Zahl von 3d-Elektronen [60].

Zur Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Oxidgitter können ausser quantenmechanischen Rechnungen auch thermodynamische Messgrössen wie Bildungsenthalpie, Reduktionsgrad des Oxides oder Desorptionsenthalpie des Oberflächensauerstoffes und Isotopenaustausch ($^{18}\text{O}_2$), sehr nützlich sein [31,45,50,60].

Metalloxide, insbesondere diejenigen von Uebergangsmetallen, werden oft auch als Vorläufer bei der Herstellung von verschiedenen aktiven Phasen, wie z. B. hochdispersen Metallen, Sulfiden etc. verwendet [47].

Repräsentativ für Säure/Base-Katalysatoren sind die festen Oxide der 3. Periode: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 und P_2O_5 mit Isolatoreigenschaften, die den Uebergang vom basischen, über den amphoteren, zum sauren Charakter zeigen. Aufgrund von Lewis- und Brönstedzentren sind Isolatoroxide sehr wirksam bei Reaktionen mit ionischem Charakter (Substitutions-, Additions- und Crackreaktionen). Sie sind jedoch inaktiv bei Redoxreaktionen, in denen vom Reaktandenmolekül Sauerstoff entfernt oder aufgenommen wird. Sie lassen sich schlecht reduzieren, und das Metallkation verändert schwerlich seinen Valenzzustand [61].

Wegen des hohen Schmelzpunktes sind feste Oxide mit wenigen Ausnahmen sinterungsbeständig und werden zwecks Vergrösserung der spezifischen Oberfläche sowie Verbesserung der Porenstruktur und thermischen Stabilität von aktiven Komponenten als Träger verwendet (z.B. Aluminiumoxid, Silicagel, Titanoxid). Oft hat der Träger zusätzlich auch katalytischen Einfluss, wie z.B. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beim Reforming (bifunktionelle Katalysatoren).

Besondere technische Bedeutung besitzen natürliche und synthetische Zeolithe (Aluminiumsilicate). Wegen der regulären kristallinen Struktur und definierten Porengeometrie können nur Moleküle bestimmter Grösse an ihrer inneren Oberfläche diffundieren. Selektivität und Aktivität werden zusätzlich durch die Anwesenheit stark saurer Hydroxylgruppen und durch die Gegenwart hoher elektrostatischer Felder in der Nachbarschaft des Metallkations beeinflusst [62].

Einfache binäre Oxide genügen im allgemeinen den Anforderungen der Praxis nicht. Industrielle Oxidkatalysatoren sind durchwegs **Mehrkomponentensysteme**. Ihre katalytischen Eigenschaften beruhen unter anderem auf synergetischen Effekten und Polyfunktionalität unter den aktiven Komponenten und sind oft an die Gegenwart bestimmter röntgenographisch nachweisbar kristalliner Phasen gebunden. Dabei handelt es sich häufig um **Mischoxide**, die zwei oder mehr Arten von Metallionen enthalten, welche entweder in definierten stöchiometrischen Verhältnissen (=Mischoxide im strengen Sinn) oder in variabler Zusammensetzung (=feste Lösung zwischen Oxiden) vorliegen [56,63].

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen des Typs $A_x B_y O_z$. Kristallchemisch unterscheidet man zwischen "ternären Oxiden" und "Oxid-Salzen". In welche der beiden Gruppen eine bestimmte Verbindung fällt, hängt stark von der Grösse der Elektronegativitäts-Unterschiede zwischen den jeweiligen Elementen ab [49,57,64]:

- $EN_A \approx EN_B \rightarrow$ homodesmische Strukturen
- $EN_A < EN_B \rightarrow$ heterodesmische Strukturen

Beim erstgenannten Strukturtyp betrachtet man am besten das Kristallgitter als dichteste Kugelpackung von Sauerstoffanionen, in dem A- und B-Kationen auf Tetraeder- und/oder Oktaederlücken verteilt sind. Die bevorzugte Koordinationszahl hängt stark vom Radius und den ligandenfeldspezifischen Eigenschaften des Metallkations ab. In die Kugelpackung können auch A-Ionen miteinbezogen sein, sofern diese ähnlichen Ionenradius wie Sauerstoff haben. Die verschiedenen Strukturtypen einiger der wichtigsten ternären Oxide, welche katalytische Aktivität besitzen, sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tab. 2: Dichtest gepackte Strukturen einiger ternären Oxide [49]

Dichtest- gepackte Atome	Formel	Strukturtyp	Besetzte Lücken	
			Tetraeder	Oktaeder
1. O-Ionen	A_2BO_4	Be_2SiO_4 (Phenakit)	3/8	-
	ABO_2	$LiNiO_2$	-	alle
	ABO_3	$FeTiO_3$ (Ilmenit)	-	2/3
		$LiSbO_3$		
	ABO_4	$MgWO_4$	-	1/2
	AB_2O_6	Niobit		
	A_2BO_4	Olivin	1/8	1/2
	AB_2O_4	Spinell	1/8	1/2
	$A_2B_3O_8$	$M_2(II)Mo_3(IV)O_8$	1/16	1/2
2. A+3O-Ionen	ABO_3	Perowskit		
				alle

Zu den "Oxid-Salzen" zählen alle Verbindungen, die aus A-Kationen und komplexen BO_x -Anionenpolyedern zusammengesetzt sind, die ionisch miteinander gebunden sind. Von Bedeutung für die heterogene Katalyse sind z.B. Iso- und Heteropolysäuren mit Molybdän und Phosphor [65].

Mischoxide werden wegen ihrer katalytischen Aktivität bei vielen industriellen katalytischen Verfahren eingesetzt und spielen eine wichtige Rolle in der Katalysatorforschung [66]. In Tabelle 3 sind einige repräsentative katalytische Prozesse aufgeführt, welche mit Katalysatoren auf Mischoxidbasis ablaufen:

Tab. 3: Mischoxide als Katalysatoren in der angewandten Forschung: Pilot- und industrielle Prozesse [67]

Katalysator	Aktive Phasen	Katalysierte Reaktion
Bismutmolybdate	$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Bi_2MoO_6	Propylen $\rightarrow$ Acrolein Propylen $\rightarrow$ Acrylnitril
Uran-Antimon-Oxide	USb_3O_9 , $\text{USb}_3\text{O}_{10}$	Propylen $\rightarrow$ Acrylnitril
Eisenmolybdate	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3	Methanol $\rightarrow$ Formaldehyd
Zinkchromite	ZnCr_2O_4 , ZnO	Methanolsynthese (Hochdruck)
Kupferchromite	CuCr_2O_4 , CuO	CO-Oxidation (Tieftemperatur) Oxidationsreaktionen (Hydrierungen)
Kupfer-Zinkchromite	$\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$, CuO	Methanolsynthese (Niederdruck)
Vanadium-Molybdän-Oxide	feste Lösung $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$	Benzol Maleinsäure- Butadien anhydrid

Durch geeignete Wahl von Promotoren und Trägermaterialien lassen sich oft auf empirischem Wege optimale Mischoxidkatalysatoren für technische Anwendungen herstellen. Ein typischer Mehrkomponentenkatalysator auf Bi/Mo-Basis für die selektive Oxidation von Olefinen zu den entsprechenden ungesättigten Aldehyden hat die formale Zusammensetzung:



Der Kern dieses Katalysators soll aus mikrokristallinem Me(II)MoO_4 (mit $\beta\text{-CoMoO}_4$ -Struktur), eingebaut in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, bestehen. Auf der Oberfläche befindet sich die eigentliche aktive Phase, nämlich Bi_2MoO_6 . Die Anwesenheit von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ soll einerseits die metastabile $\beta\text{-CoMoO}_4$ -Struktur stabilisieren, andererseits die Ausbildung von Bi_2MoO_6 an der Oberfläche fördern. Der Zusatz von SiO_2 verbessert die mechanische und thermische Stabilität, und die kleinen Mengen von Phosphorsaure sollen bei der Kontaktherstellung als Flockungsmittel wirken. Kleine Alkalizusätze sollen sowohl die Selektivität als auch die Aktivität innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche günstig beeinflussen. Der Wirkungsmechanismus dieses komplexen Katalysators lässt sich bis heute nicht vollständig erklären [31,68].

2.2.2. Herstellungsmethoden

Man unterscheidet im allgemeinen zwischen Katalysatoren für die Grundlagenforschung und für den industriellen Gebrauch. Je nach Verwendungszweck werden verschieden hohe Anforderungen in Bezug auf Reinheit und Homogenität oder auf katalytische Eigenschaften und alle Parameter, welche damit verbunden sind (aktive Phasen, Promotoren, Träger, Bindemittel, etc.), gestellt. Die Eigenschaften eines Katalysators werden, wie schon in Kapitel 2.1. erwähnt, durch die Herstellungsmethoden beeinflusst.

Die Hauptprozesse bei der Herstellung heterogener Katalysatoren gehören zu den Gruppen der hydrodynamischen, Wärme-, Diffusions-, mechanischen und chemischen Prozesse. Die grundlegenden technologischen Operationen sind dabei: Fällung, Filtration, Auswaschen des Niederschlags, Trocknung, Wärmebehandlung, Formgebung, Imprägnierung [46,50,69].

Die chemischen Vorgänge bei der Erzeugung von Mischoxid-Katalysatoren sind sehr verschiedenartig und lassen sich am besten nach dem jeweiligen Herstellungsprozess klassifizieren [67]:

fest → fest Prozesse: Echte Festkörperreaktionen; Verreiben und Calcinieren (ev. in Anwesenheit von Wasser) von Mischungen aus Oxid-Vorläufern (Hydroxide, Carbonate, etc.); chemische oder elektrochemische Oxidation von Legierungen; Synthese aus Salzschnelzen.

gas → fest Prozesse: Thermische Zersetzung von flüchtigen Mischchloriden oder -alkoholaten.

flüssig → fest Prozesse: Solche können chemischer oder physikalischer Natur sein, Verdampfen, Sprühtrocknung (an einer heissen Oberfläche), Gefriertrocknung; Imprägnierung, Kristallisation; Ausfällung fester Komplexe, allenfalls Mischfällung; Gel-Bildung.

Sehr verbreitet zur Herstellung von Katalysatoren sind Fällungsvorgänge. Dabei werden zunächst amorphe oder kristalline Niederschläge oder Gele ausgefällt, die nach sorgfältigem Auswaschen der störenden Ionen durch Trocknung, Calcinierung und Aktivierung in den fertigen Katalysator umgewandelt werden. Man bevorzugt zur Ausfällung gut auswaschbare und thermisch leicht zersetzbare Carbonat-, Carboxylat-, Nitrat- oder Ammonium-Ionen. Durch Variation der eingesetzten Salze, der molaren Konzentrationen der aktiven Komponenten und deren Mischungsverhältnis, des pH-Wertes der Lösung, der Temperatur und weiterer Herstellungsbedingungen lassen sich sowohl die physikalischen Eigenschaften (Kristallinität, Teilchengrösse, Porengefüge, spezifische Oberfläche, mechanische Festigkeit, etc.), als auch die Phasenzusammensetzung des Katalysators beeinflussen [31].

Bei geschickter Wahl der Fällungsparameter gelingt es oft, mittels Mischfällung einen Mehrkomponenten-Katalysator mit homogener Verteilung der aktiven Phasen und höchster katalytischer Aktivität herzustellen.

Diese Optimierungsaufgabe kann umgangen werden, wenn man als Katalysatorvorläufer sogenannte "Precursor"-Verbindungen wählt, welche die Aktivkomponenten als Kationen und/oder Anionen in atomarer Verteilung enthalten (z.B. kristalline Mischsalze in Form von festen Lösungen oder streng stöchiometrischen chemischen Verbindungen). Da nur kurze Diffusionswege erforderlich sind, lassen sich daraus durch schonende Zersetzung bei relativ niedrigen Temperaturen besonders reaktive Phasen herstellen. In Tabelle 4 sind aus der Literatur einige kationisch-gemischte Vorläufer-Verbindungsklassen zusammengestellt, die zur Darstellung von Mischoxiden Verwendung finden.

Tab. 4: Kationisch-gemischte Vorläufer zur thermischen Darstellung oxidischer Phasen

Precursor	Beispiel	Literatur
Misch-Carbonate	$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$	[70]
-Hydroxide	$\text{La}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_3$	[71]
-Nitrate	$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x(\text{NO}_3)_2$	[71]
Hydroxidsalze	$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$	[72, 73]
	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[74]
Hydroxometallate	$\text{Ba}[\text{Pt}(\text{OH})_6]$	[75]
	$\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$	[76]
Misch-Acetate	$\text{MnFe}_3(\text{Ac})_8(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[77]
-Oxalate	$(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[78]
-Formiate	Mischkristalle Ni/Mg-Formiate	[79]
-Citrate	amorphe Zn/Fe-Citrate	[80]
Amin-Komplexe	$\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot 4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	[81]
	$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	[81]

3. Ziel der vorliegenden Arbeit: Problemstellung, Systemwahl

Die Herstellung von oxidischen Phasen nach der Precursor-Methode durch thermische Zersetzung von geeigneten Vorläufern, wird in der Praxis häufig verwendet, um katalytisch aktive Phasen zu erzeugen. Beim Studium der Fachliteratur konnte indessen festgestellt werden, dass die Ausgangsphasen (Oxid-Vorläufer) im allgemeinen unzureichend charakterisierte amorphe oder kristalline Verbindungen darstellen, die eher nach heuristischen Prinzipien als auf der Grundlage wissenschaftlicher Theorien ausgewählt werden und oft auf schwer überschaubarem Weg zu den gewünschten Produkten führen. Die Ausgangsstoffe und die Herstellungsbedingungen üben jedoch einen grossen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften aus. Während des Herstellungsverfahrens kann sich eine feste Lösung oder eine definierte chemische Verbindung bilden. Nicht auszuschliessen ist aber auch, dass es zur Anreicherung einer Komponente auf der Oberfläche der anderen kommt, die dann als Träger fungiert. In den meisten Fällen unterscheidet sich die Zusammensetzung der Oberfläche von derjenigen im Innern (bulk) des Festkörpers. Die letztere ist im allgemeinen durch die Mischbarkeit der beteiligten Phasen begrenzt. Somit kann die Wechselwirkung zwischen den aktiven Komponenten von Fall zu Fall verschieden sein, was sich dann auch auf die Aktivität bzw. Selektivität des jeweiligen Mischoxides bei katalytischen Reaktionen auswirkt [82].

Zur Zeit existieren keine allgemein gültigen theoretischen Konzepte, welche die gezielte Herstellung von Feststoffen mit vorgegebenen Eigenschaften erlauben bzw. die Reaktivität von festen Produkten voraussagen können. Man ist jedoch bestrebt, wichtige Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, Struktur und Reaktivität von Feststoffen zu erforschen.

Durch systematische Studien heterogener Festkörperreaktionen lassen sich die im mikroskopischen, wenn möglich atomaren Massstab ablaufenden Prozesse mit den im makroskopischen Bereich beobachtbaren Veränderungen korrelieren und dadurch Gesetzmässigkeiten ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen ableiten. Dies erlaubt eine quantitative Erfassung des reaktiven Verhaltens von Festkörpern und ermöglicht dessen gezielte Beeinflussung.

Solche Erkenntnisse können insbesondere auch zur Vertiefung der wissenschaftlichen Grundlagen der Erzeugung von heterogenen Katalysatoren angewendet werden [83].

Wie schon in der Einleitung erwähnt, erhält man durch thermische Zersetzung von geeigneten Vorläufer-Verbindungen wegen der Mischung der aktiven Komponenten auf atomarer Ebene, infolge kurzer Diffusionswege, besonders reaktive oxidische Phasen. Dies hängt hauptsächlich damit zusammen, dass solche Umsetzungen bei relativ tiefen Temperaturen stattfinden und somit, im Gegensatz zu konventionellen keramischen Methoden, eine Sinterung der Produkte vermieden wird, was die Bildung einer bis zu hundertmal höheren spezifischen Oberfläche zur Folge hat, die ebenfalls die katalytischen Eigenschaften beträchtlich beeinflusst [32,84].

Eine besonders wichtige Rolle bei Zersetzungsreaktionen von Festkörpern spielen strukturelle Beziehungen zwischen Edukt- und Produktphasen. Strukturelle Gegebenheiten wirken sich direkt auf den Mechanismus und die Kinetik der Reaktionen aus. Der Grund für einen strukturgelenkten (topotaktischen) Reaktionsablauf muss darin liegen, dass er gegenüber einer vollständig rekonstruktiven Produktbildung energetisch bevorzugt ist [85]. Allgemeine Ursache des Phänomens Topotaxie ist die orientierte Keimbildung. Dadurch können neue Phasen mit speziellen Eigenschaften entstehen, die auf anderem Weg nicht erhältlich sind [86]. Nicht nur werden aus Topotaxie-Beziehungen Voraussagen zu unbekannten Strukturen beteiligter Phasen zugänglich, sondern topotaktische Gesichtspunkte lassen sich ganz allgemein zur gezielten Herstellung von Feststoffen mit definierten Eigenschaften einsetzen, was bei der Katalysatorherstellung von grosser Bedeutung sein kann.

Der vorliegenden Arbeit wird zum Ziel gesetzt, die oben erwähnten festkörperchemischen Aspekte auf einem praxis-relevanten Gebiet, nämlich der Herstellung von Oxid-Katalysatoren durch thermische Zersetzung von geeigneten Vorläufern, zu untersuchen. Als Auswahlkriterium dient dabei die Bedingung, dass es Verbindungen sein sollten, die gleichzeitig zwei verschiedene Metalle enthalten und durch thermische Zersetzung als Endpro-

dukte bei mässig hohen Temperaturen Oxide zu liefern vermögen. Eine grundsätzliche Frage ist dabei, ob die beiden Metalle ihre Oxide in feinverteiletem Zustand nebeneinander bilden, oder ob stöchiometrische Mischoxide entstehen.

Zuerst stellt sich die Aufgabe, geeignete Systeme aufzufinden, welche es erlauben, den gesamten Problemkreis mit möglichst vielen voneinander unabhängigen Methoden zu untersuchen. Um verfeinerte Einblicke in die Reaktivität fester Stoffe zu gewinnen, sind neben dem Studium von kinetischen und mechanistischen Aspekten zusätzlich Untersuchungen struktureller und morphologischer Art von grosser Bedeutung. Dies erfordert Messungen an eindeutig definierten Systemen, nämlich an Einkristallen.

Die Wahl der zu betrachtenden bzw. näher zu untersuchenden Verbindungen erfolgt unter Berücksichtigung folgender weiterer Gesichtspunkte:

- Die kationisch-gemischten Vorläufer sollten möglichst verschiedenartige Metallkombinationen (bezüglich Ionengrösse und Oxidationsstufe) und variierbare Mischungsverhältnisse der Metalle aufweisen.
- Zwecks Aufklärung des strukturellen (topotaktischen) Mechanismus der Zersetzung sollten die Vorläufer stöchiometrische Verbindungen mit leicht zersetzbaren Anionen sein und in Form von Einkristallen hergestellt werden können.
- Die entsprechenden Zersetzungsreaktionen sollten möglichst wenige, eindeutig identifizierbare Elementarprozesse beinhalten und in einem experimentell gut erfassbaren Temperaturbereich zu eindeutig definierten, stabilen festen Produkten führen.

Anorganische Komplexe und gemischte Hydroxidsalze bieten ein breites Spektrum von Verbindungen, die solchen Anforderungen genügen (vgl. dazu Tabelle 4 unter Zf. 2.2.2.). Eine umfassende Literaturrecherche im Rahmen einer Diplomarbeit [87] und die Berücksichtigung neuerer Literatur führt auf die Wahl folgender, besonders interessant erscheinender Systeme:

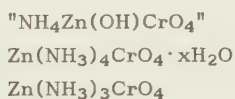
Das Hauptgewicht der Untersuchungen soll auf das System Kupfer-Chrom gelegt werden. Cu/Cr-Mischoxide bzw. Mischungen der entsprechenden binären Oxide sind festkörperchemisch in Zusammenhang mit optischen, thermischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften gründlich untersucht worden [88]. Das Hauptinteresse liegt aber in ihren katalytischen Eigenschaften. Sie sind effiziente Katalysatorsysteme für die selektive Hydrierung von funktionellen Gruppen in aliphatischen und aromatischen Verbindungen. "Kupferchromite" werden bei kommerziellen Prozessen sowohl in Gasphase-Reaktionen (z. B. Hydrierung von Nitrobenzol und Nitrotoluol zu den entsprechenden Aminen) als auch in Flüssigphase-Reaktionen (z. B. Hydrierung von Carbonyl-Gruppen in Aldehyden, Ketonen und Estern zu den entsprechenden Alkoholen) eingesetzt [72,89,90]. Aufgrund hoher Selektivität werden sie auch vermehrt in der Nahrungsmittelindustrie zur Hydrierung von Fetten und Ölen [91] oder zur Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd [92,93] verwendet. Durch ihre Eigenschaft, auch die Oxidation von Kohlenmonoxid zu katalysieren, kommen sie auch als Katalysatoren zur Abgasreinigung (z.B. für Automobile) in Frage [94].

Technisch verwendeter Ausgangsstoff für die aktiven Oxidphasen ist in den meisten Fällen der Katalysatorvorläufer nach Adkins [72,73]: " $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ", der durch thermische Zersetzung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene katalytisch aktive Produkte (CuO , Cu_2O , Cr_2O_3 , CuCrO_4 , CuCr_2O_4 , CuCrO_2 etc.) zu liefern vermag [95,96,97,98]. Dennoch ist diese Vorläuferverbindung bis heute sehr wenig charakterisiert und strukturell überhaupt nicht erforscht worden.

Auf der Suche nach weiteren Vorläufern stellt sich die Aufgabe, das Cu:Cr-Verhältnis sowie die chemischen Eigenschaften der zersetzbaren Teilchen zu variieren. Dadurch kann zusätzlich der Einfluss von verschiedenartigen Strukturelementen (dreidimensionales Netzwerk, Schicht- oder Kettenstruktur, isolierte Baueinheiten bzw. Koordinationspolyeder) und Gittertypen auf den Zersetzungsmechanismus und die Produktbildung untersucht werden. Somit ergibt sich eine Reihe ausgewählter Verbindungen, aus denen die Gewinnung von interessanten oxidischen Phasen erwartet werden darf.

Atomverhältnis Cu : Cr	Bruttoformel des Vorläufers
0.5 : 1.0	$\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [en = 1,2-Diaminoethan] $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ [py = Pyridin] $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.0 : 1.0	$"\text{NH}_4\text{Cu(OH)CrO}_4"$ $\text{Cu(NH}_3)_4\text{CrO}_4$ $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$
1.5 : 1.0	$\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$
2.0 : 1.0	$\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$

Um vergleichende Beziehungen aufstellen zu können, liegt der Versuch nahe, bei einigen Verbindungen das Kupferatom durch Zink auszutauschen, was die Herstellung und Untersuchung von drei weiteren Phasen erlaubt:



Oxidische Phasen von Zn und Cr werden bei der katalytischen Hochdrucksynthese von Methanol aus CO / H_2 -Gemischen verwendet [99]. Moderne Niederdrucksynthesen von Methanol laufen heute unter Wirkung von Oxid-Katalysatoren ab, die aus $\text{Cu/Zn/Cr}_2\text{O}_3$ oder $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ zusammengesetzt sind [100,101].

Eher am Rande sollen noch zwei weitere Systeme mit den Elementen Cu-Mn und Bi-Cr untersucht werden. Das erste System ist wegen den

besonderen katalytischen Eigenschaften für die Oxidation von CO bei tiefen Temperaturen (Hopcalit-Katalysatoren) von Interesse [102,103], während das zweite wegen der Verwandtschaft zu analogen Bi-Mo Verbindungen, die wirkungsvolle Katalysatoren z.B. bei der Oxidation von Propen zu Acrolein [104] sind, mit in Betracht gezogen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die ausgewählten Vorläufer zuerst hergestellt, dann strukturchemisch charakterisiert und anschliessend thermodynamisch untersucht. Ausserdem sind auch einige weitere oxidische Phasen zu berücksichtigen, die als Zwischenprodukte bei den Zersetzungsreaktionen eine wichtige Rolle spielen und auf anderem Weg (d.h. nicht über Vorläufer) hergestellt werden, aber dennoch festkörperchemisch von Interesse sind.

Zur Erfassung der notwendigen experimentellen Daten wird eine breite Auswahl hochempfindlicher Messmethoden herangezogen.

4. Experimentelles - Methodik

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Identifizierung und Charakterisierung der Proben wurden hochaufgelöste Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme (siehe Anhang) auf zwei Guinier-IV de Wolff FR 552 Kameras mit $\text{CuK}\alpha_1$ - bzw. $\text{FeK}\alpha_1$ -Strahlung und Johansson Quarz-Monochromator (Enraf-Nonius, Delft/NL) aufgenommen.

Ferner konnten zu Vergleichszwecken auf einer Gandolfi-Kamera UB 71 (Officina Elettrotecnica, Tenno/I) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung pulverröntgenähnliche Diagramme von Einkristallen hergestellt werden.

Phasenumwandlungen während den Zersetzungsreaktionen in verschiedenen Gas-Atmosphären (Luft oder N_2) konnten auf einer Guinier-Lenné Kamera FR 503 G (Quarz-Monochromator nach de Wolff, $\text{CuK}\alpha$) oder Guinier-Simon Kamera FR 553 (Johansson Quarz-Monochromator, $\text{CuK}\alpha_1$), beide von der Firma Enraf-Nonius, Delft/NL, pulverröntgenographisch mit Filmtransport als Funktion der Temperatur bzw. Zeit kontinuierlich verfolgt werden. Die Präparation erfolgte im ersten Fall auf Platinnetzchen mit 0.3 mm Maschenweite und im zweiten Fall in Quarzkapillaren von 0.2 - 0.3 mm Durchmesser.

Die Vermessung der Filme (40-Werte) wurde auf einem optischen Präzisionsmassstab (Genauigkeit 0.02 mm, KCl- oder Quarz-Eichung) der Firma Mettler Optic AG, Greifensee/CH durchgeführt. Die relativen Reflexintensitäten konnten mit Hilfe eines Doppelstrahl-Mikrodensitometers MK III CS (Joyce-Loebl & Co., Gateshead/GB) bestimmt werden.

Beugungsbilder von Einkristallen der hergestellten Verbindungen zur Bestimmung der Elementarzelle und Kristallsymmetrie wurden auf Precession- und/oder Weissenberg-Kameras (Enraf-Nonius, Delft/NL und Stoe, Darmstadt/D) mit $\text{MoK}\alpha$ - resp. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

Die Benutzung eines Tieftemperaturzusatzes (Enraf-Nonius) ermöglichte, Phasenumwandlungen an Pulvern (Simon-Kamera) oder Einkristallen (Weissenberg-Kamera) bei Temperaturen bis -170°C zu beobachten.

Vollständige Strukturaufklärungen wurden hauptsächlich an Einkristallen durchgeführt. Die Aufnahme von Intensitätsdatensätzen erfolgte auf folgenden computergesteuerten automatischen Vierkreis-Diffraktometern (alle mit Graphit-Monochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung):

- FACS I (Picker Instruments, Cleveland/USA)
- CAD -4 (Enraf-Nonius, Delft/NL)
- R3 (Nicolet, Madison/USA)

Zur Verarbeitung der Datensätze, Strukturbestimmung und -verfeinerung wurden an der Universität Zürich adaptierte und zum Teil modifizierte Versionen verschiedener Programmbibliotheken benutzt: Northern University Crystallographic Computing Library [105], SHELX-76 und SHELXS-84 [107] auf IBM 3033, SDP [106] auf PDP 11/34 und SHELXTL [108] auf ECLIPSE S/250. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Programmpakete sei auf die Original-Benutzerhandbücher oder Fachliteratur (z. B. [109]) verwiesen. Die kristallographischen Grundlagen dazu sind in den Monographien von Buerger [110] oder Stout & Jensen [111] ausführlich beschrieben.

Im Rahmen der Strukturaufklärung von zwei Verbindungen, die nicht einkristallin erhalten werden konnten, wurde versucht, die Strukturen nach der Rietveld-Methode aus Pulverdaten zu bestimmen. Dazu wurden Intensitätsmessungen auf einem PAD1- [112] und einem Siemens D 500-Pulverdiffraktometer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte auf der CDC Cyber 174/720 Rechenanlage der ETH Zürich unter Benutzung des XRS-82 Programmsystems [113].

Computerzeichnungen und perspektivische Darstellungen von Kristallstrukturen wurden mit den Programmen ORTEP [114], STRUPLO-84 [115] und SHELXTL [108] durchgeführt.

Die Indizierung der Pulverröntgendiagramme von mikrokristallinen Zwischenverbindungen oder Zersetzungsprodukten mit unbekannter Elementarzelle und Symmetrie gelang in einigen Fällen durch Benutzung des VISSER-Computerprogrammes [116]. Genaue Zellparameter konnten nach der Methode der kleinsten Quadrate direkt am Vierkreis-Diffraktometer oder unter Verwendung des Subprogrammes LATCON aus der Programmbibliothek XRAY [117] verfeinert werden. Das Programm LAZY PULVERIX [118] diente zur Berechnung von Pulverdiagrammen zu Vergleichszwecken aus Einkristalldaten (Zellparametern und verfeinerten Atomlagen).

Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Thermoanalyse gehören alle Techniken, mittels derer eine physikalische Eigenschaft einer Substanz, welche einem kontrollierten Temperaturprogramm unterliegt, als Funktion der Temperatur gemessen wird [119]. Die für kinetische Belange gebräuchlichsten Verfahren beruhen auf der Erfassung geringer Gewichtsänderungen (Thermogravimetrie) oder kleinster energetischer Effekte wie Wärmetönungen (Differential Thermal Analysis oder Differential Scanning Calorimetry [120,121]). Für ausführliche Erläuterungen der wichtigsten Prinzipien der Thermoanalyse sei auf das Studium der Fachliteratur verwiesen. Einen guten Einstieg dazu verschaffen u.a. die Arbeiten: [122,123,124,125].

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der hergestellten Verbindungen erfolgte an mikro- oder einkristallinen Proben. Die verwendeten hochempfindlichen Messtechniken ermöglichten die Aufzeichnung von Gewichtsveränderungen im μg -Bereich, bei einem Probengewicht in der Größenordnung von 0.5 bis bis wenige mg. Durch Kombination von TG mit simultaner DTA, DSC oder Massenspektrometrie konnten neben der quantitativen Verfolgung der Zersetzungsreaktionen auch die flüchtigen Zersetzungsprodukte qualitativ nachgewiesen werden [35].

Sämtliche thermoanalytischen Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

- TG/MS: TGS-2 und TGA-7 (Perkin-Elmer, Connecticut/USA)
Massenspektrometer QMG-511 (Balzers, Balzers/FL)
- TG/DTA: STA-780 (Stanton-Redcroft, London/GB)
TA 2000 C (Mettler AG, Greifensee/CH)
- DTA: TA 2000 B und TA 3000 (Mettler AG, Greifensee/CH)
- DSC: DSC-2 und DSC-7 (Perkin-Elmer, Connecticut/USA).

Morphologische Untersuchungen

Die während der Zersetzung auftretenden morphologischen Veränderungen an Einkristallen (orientiertes Wachstum von Produktphasen, Bildung von Edukt/Produkt-Phasengrenzen in teilweise zersetzten Proben etc.) konnten mit den Rasterelektronenmikroskopen STEREOSCAN S 4 (Cambridge Instruments/GB) mit EDAX-Zusatz und SEM 515 (Philips, Eindhoven/NL) eingehend studiert werden. Für transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen sowie Elektronenbeugung an sehr dünnen Proben stand ein HU 125 S Elektronenmikroskop der Firma Hitachi, Japan zur Verfügung. Lichtmikroskopische Untersuchungen wurden auf Mikroskopen der Firmen Leitz, Olympus und Reichert mit gekoppelten Kleinbildkameras gemacht.

Spektroskopische Untersuchungen

Um spezielle Fragen hinsichtlich der Struktur und Bindungsverhältnisse in den hergestellten Verbindungen abzuklären, wurden in einigen wenigen Fällen auch spektroskopische Methoden wie UV, IR, NMR, ESR sowie Messung der magnetischen Suszeptibilität eingesetzt. Die dazu verwendeten Geräte werden im jeweiligen Fall einzeln beschrieben.

5. Darstellung, Struktur und thermisches Verhalten ausgewählter Phasen

5.1. Kupfer / Chrom - Verbindungen

5.1.1. $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

μ -Dichromato(VI)bis(ethylendiamin)kupfer(II)

Einleitung

Im System $\text{CuO-CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$ gibt es eine Reihe von Verbindungen mit unterschiedlichem Cu : Cr Verhältnis, welche mit Aminen unter Bildung von entsprechenden Komplexen reagieren [126]. Solche Verbindungen, z.B. mit Ammoniak, Ethylendiamin, Anilin, Pyridin etc., wurden erstmals zu Beginn des 20. Jahrhunderts bei Versuchen, Kupferchromate aus nichtwässrigen Lösungen herzustellen, beobachtet [127,128]. Bei der Herstellung solcher Komplexe kann durch Veränderung des pH-Wertes der Lösung die Bildung von Chromat- oder Dichromat-Ionen, CrO_4^{2-} resp. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, gezielt gesteuert werden [129].

In der neueren Literatur finden sich relativ wenig Informationen über Komplex-Verbindungen, die sowohl Cu^{2+} als auch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen enthalten. Strukturell erforscht sind nur zwei Phasen, nämlich Bis(1,2-propandiamin)-kupfer(II)dichromat(VI) [130] und $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [131]. Sie werden später (vgl. dazu auch Zff. 5.1.2. und 5.1.3.) ausführlich diskutiert.

Präparation

Durch Sättigen einer wässrigen Chromsäure-Lösung in der Siedehitze mit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ erhält man eine CuCr_2O_7 -Lösung, die durch Zugabe von Ethylendiamin die gewünschte Titelverbindung gibt. $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entsteht in Form einer Fällung, welche etwas verzögert unter Bildung von schmutz-gelben bis hellbraunen, unvollkommen ausgebildeten, sehr dünnen

Lamellen mit metallischem (goldartigem) Glanz beginnt. Grössere prismatische Kristalle (vgl. Abb. 1) konnten durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gezüchtet werden. Nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser, Ethanol und Ether liess man die isolierte Substanz bei Raumtemperatur an der Luft trocknen. Die Verbindung ist relativ stabil und kann in verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt werden.

Die postulierte Stöchiometrie konnte durch C,H,N-Mikroanalysen und später durch die Strukturaufklärung bestätigt werden.

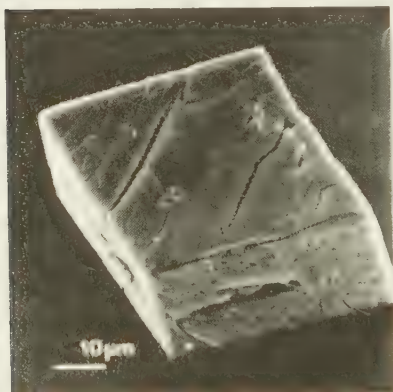


Abb. 1: REM-Aufnahme eines $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einkristalles (umkristallisiert aus H_2O)
Leicht zersetzt im Hochvakuum während der Probenvorbereitung

Röntgenographische Strukturanalyse [132]

Aus Einkristall-Filmaufnahmen wurde eine monokline Zelle in der Raumgruppe $C2/c$ oder Cc bestimmt, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 1 im Anhang) erlaubt. Die wichtigsten Einkristalldaten, welche die Strukturaufklärung und -verfeinerung letztlich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe ermöglichten, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tab. 5: Einkristalldaten von $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{CuCr}_2\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$, MG=399.73
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: gelbbraun, Prismen, $0.19 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, C2/c
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 16 Refl. mit $32.3 < 2\theta < 36.4^\circ$)	: $a=16.166(2)$, $b=5.683(1)$, $c=15.106(2) \text{ \AA}$, $\beta=109.45(1)^\circ$, $V=1308.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z=4$
Dichte	: $d_{\text{obs}}=2.032(3)$, $d_{\text{calc}}=2.082 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff. (MoK α)	: 804 e, $\mu=32.38 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Picker FACS-I, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$, $\pm h, -k, +l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1321 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (numerisch)	: Transmissionskoeff.: 0.599-0.827
Sekundäre Extinktion	: $8.3(5) \cdot 10^{-7}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0004F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.036$, $wR=0.040$, $\Delta/\sigma < 0.5$, $NV=190$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.52 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: Northwestern Univ. Crystallogr. Computing Library [105]

Die Lagen der Schweratome wurden mit direkten Methoden (MULTAN) bestimmt. Alle restlichen Atome, einschliesslich der Wasserstoffatome, wurden aus Differenzfouriersynthesen lokalisiert. In den letzten Zyklen der least-squares-Berechnungen liessen sich, mit Ausnahme der isotrop behandelten Wasserstoffatome, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren zu einer guten Konvergenz und Uebereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte verfeinern [133]:

Tab. 6: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Atom	x/a	y/b	z/c	B [$\text{\AA}^2$]
Cu	0	1/2	1/2	1.87(3)
Cr	0.08481(4)	0.19086(11)	0.34290(4)	2.22(3)
O(1)	0	0.3313(7)	1/4	2.6(2)
O(2)	0.04716(19)	0.1442(5)	0.42872(18)	2.8(1)
O(3)	0.1125(2)	-0.0524(6)	0.3077(2)	4.3(2)
O(4)	0.16583(19)	0.3717(6)	0.3754(2)	3.8(1)
N(1)	0.1131(2)	0.6717(7)	0.5159(2)	2.6(1)
N(2)	0.0657(2)	0.3546(6)	0.6248(2)	2.5(1)
C(1)	0.1680(3)	0.6528(9)	0.6161(3)	3.4(2)
C(2)	0.1601(3)	0.4060(10)	0.6475(3)	3.3(2)
H(1A)	0.104(4)	0.807(9)	0.495(4)	2.5
H(1B)	0.134(3)	0.615(10)	0.479(4)	2.5
H(2A)	0.052(3)	0.411(9)	0.670(4)	2.5
H(2B)	0.055(4)	0.228(9)	0.627(4)	2.5
H(3A)	0.149(3)	0.761(9)	0.653(4)	2.5
H(3B)	0.224(4)	0.685(9)	0.619(4)	2.5
H(4A)	0.189(3)	0.417(9)	0.708(4)	2.5
H(4B)	0.183(3)	0.285(9)	0.612(4)	2.5

Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren B der Nichtwasserstoffatome wurden aus der letzten isotropen Verfeinerung nach der Absorptionskorrektur entnommen.

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (vgl. Abb. 2) geht hervor, dass die Cu(II)-Ionen quadratisch planar mit zwei Ethylendiaminmolekülen an den äquatorialen Positionen bidentat koordiniert sind und mit verbrückenden $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen an den axialen Positionen unendliche $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cu}-$ Ketten parallel zur c-Achse bilden.



Abb. 2: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Konformation und Ausrichtung der Ketten werden unter anderem (sterische Faktoren) durch schwache Wasserstoffbrücken $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ bestimmt (vgl. gestrichelte Linien in Abb. 2; übersichtshalber sind die H-Brücken-Bindungen bei den beiden äusseren Strängen nur innerhalb der Kette, bei den inneren Strängen nur zwischen den Ketten eingezeichnet).

Das Aufbauprinzip der Struktur von $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist grundsätzlich verwandt mit demjenigen von Bis(1,2-propandiamin)-Kupfer(II)dichromat(VI) [130]. Bei genauem Vergleich erkennt man jedoch einen wichtigen Unterschied in der Atomanordnung im Dichromat-Ion. Im Fall vom 1,2-Propan-diamin-Komplex liegt das Sauerstoffatom, welches die beiden Chromatome verbrückt, auf einem Symmetriezentrum, was zu einer gestreckten $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ Gruppierung mit wenig wahrscheinlichen Bindungslängen und Winkeln innerhalb der CrO_4 -Tetraeder führt, was möglicherweise auf eine Fehlordnung hindeutet. Wegen den begrenzten Daten (Filmaufnahmen) und dem unge-

wöhnlich hohen R-Wert (0.136) müssen quantitative Aspekte dieser Struktur mit Vorsicht behandelt werden. Im Gegensatz dazu bilden die CrO_4 -Gruppen im Ethylendiamin-Komplex (das analoge Cr-O-Cr -Sauerstoffatom liegt auf einer zweizähligen Achse) sowie in weiteren vergleichbaren Verbindungen (z.B. BaCr_2O_7 [134]) nahezu reguläre Tetraeder.

Das Kupferatom liegt auf einem Symmetriezentrum und besitzt eine ausgeprägt $(4+2)$ -tetragonal elongierte oktaedrische Koordination (vgl. Abb. 3 und Tab. 7), die für das Jahn-Teller Ion $\text{Cu}^{2+} (d^9)$ geläufig ist [135, 136, 137].

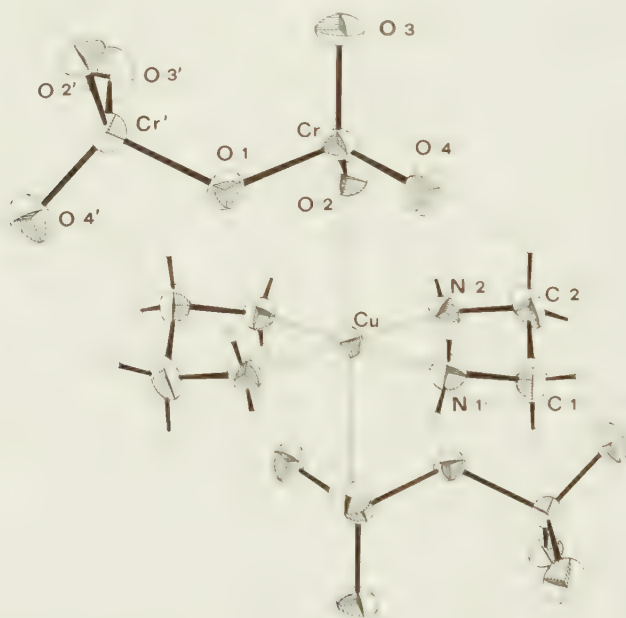


Abb. 3: Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes der Struktur von $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Planare Cu(en)_2 -Baueinheiten, die durch Cr_2O_7 -Gruppen zu Ketten verbrückt werden. (Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die wichtigsten interatomaren Bindungsabstände und Bindungswinkel (inkl. Wasserstoffbrücken) sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Cu-N(1)	2.015(4)	2×	N(1)-Cu-N(1')	180
Cu-N(2)	2.008(4)	2×	N(1)-Cu-N(2)	85.0(1)
Cu-O(2)	2.525(3)	2×	N(1)-Cu-N(2')	95.0(1)
			N(2)-Cu-N(2')	180
			O(2)-Cu-N(1)	92.7(1)
			O(2)-Cu-N(2)	86.0(1)
			O(2)-Cu-O(2')	180
Cr-O(1)	1.790(2)		O(1)-Cr-O(2)	107.8(1)
Cr-O(2)	1.627(3)		O(1)-Cr-O(3)	110.6(2)
Cr-O(3)	1.597(3)		O(1)-Cr-O(4)	106.7(2)
Cr-O(4)	1.608(3)		O(2)-Cr-O(3)	110.2(2)
			O(2)-Cr-O(4)	110.1(1)
			O(3)-Cr-O(4)	111.4(2)
			Cr-O(1)-Cr'	127.0(2)
			Cu-O(2)-Cr	117.1(1)
N(1)-C(1)	1.482(5)		Cu-N(1)-C(1)	107.3(3)
N(2)-C(2)	1.479(6)		Cu-N(2)-C(2)	108.6(3)
C(1)-C(2)	1.499(7)		N(1)-C(1)-C(2)	107.9(4)
			N(2)-C(2)-C(1)	107.5(4)

(Fortsetzung auf S. 36)

N(1)-H(1A)	0.83(5)
N(1)-H(1B)	0.81(5)
N(2)-H(2A)	0.84(5)
N(2)-H(2B)	0.75(5)
C(1)-H(3A)	0.95(5)
C(1)-H(3B)	0.91(5)
C(2)-H(4A)	0.88(5)
C(2)-H(4B)	1.01(5)

Die entsprechenden
Bindungswinkel liegen
im Bereich von
100(5) bis 116(4)°.

Wasserstoffbrücken:

N(1)...O(2)	3.025(5)
H(1A)...O(2)	2.21(5)

N(1)-H(1A)...O(2) 167(5)

N(1)...O(4)	3.056(5)
H(1B)...O(4)	2.27(5)

N(1)-H(1B)...O(4) 164(5)

N(2)...O(1)	3.038(4)
H(2A)...O(1)	2.24(5)

N(2)-H(2A)...O(1) 159(5)

Magnetische Eigenschaften

Ketten vom Typ $\text{Cu(d}^9\text{)-O-Cr(d}^0\text{)-O-Cr(d}^0\text{)-O-Cu(d}^9\text{)-...}$ sind, soweit man aus der Literatur entnehmen konnte, wenig auf magnetische Eigenschaften untersucht worden. Im Fall von $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wäre zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Ketten denkbar. Daher wurden, auch wegen der deutlich metallisch glänzenden Farbe der Verbindung, Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Funktion der Temperatur durchgeführt (Abb. 4).

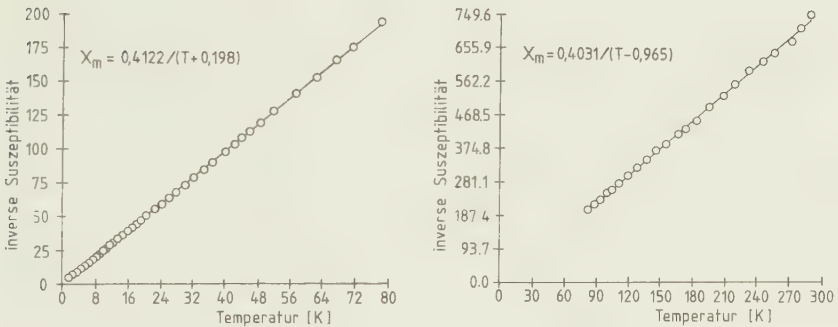


Abb. 4: Graphische Darstellung der magnetischen Suszeptibilität ($1/\chi$) für $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Funktion der Temperatur. Die ausgezogene Linie entspricht der gerechneten Annäherung an die experimentellen Werte.

Die Messungen, welche am College of William and Mary, Williamsburg/USA vorgenommen werden konnten [132], ergaben im Bereich von 1.7 bis 80 K eine sehr schwache antiferromagnetische Spinkopplung (Curie-Weiss-Gesetz). Der aus der Messung erhaltene g-Wert von 2.096 erscheint sinnvoll für Cu^{2+} .

Thermisches Verhalten

Im Hinblick auf die Herstellung katalytisch relevanter Oxidphasen wurde $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ thermoanalytisch untersucht. Die kombinierten DTA/TG-Messungen in Abb. 5 illustrieren das thermische Verhalten.

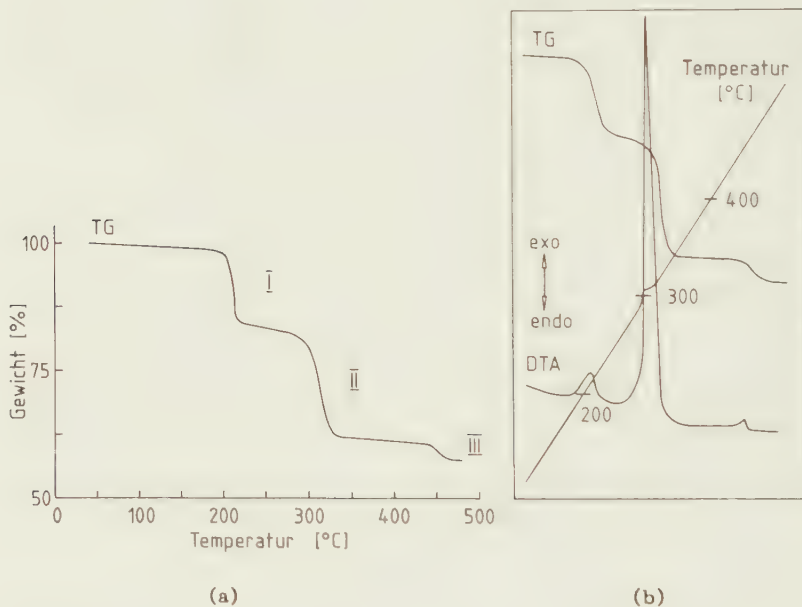


Abb. 5: Thermoanalytische Kurven für $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(a) TG-Kurve, Einwaage: 2.974 mg, Heizrate: $5^\circ/\text{min}$,
 N_2 -Atmosphäre (30 ml / min)

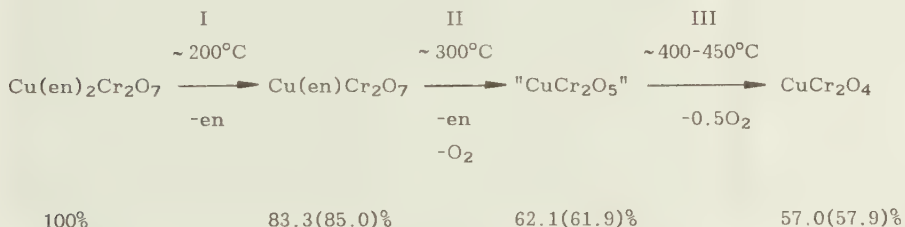
(b) Simultane TG/DTA-Kurven,

Einwaage: 1.68 mg, Heizrate: $5^\circ/\text{min}$,
 Luft-Atmosphäre (50 ml / min)

(Die Temperaturfluktuation bei ca. 300°C wird durch den stark exothermen Prozess bei dieser Temperatur hervorgerufen)

Die thermoanalytischen Messungen (TG/DTA) wurden an mikrokristallinen Proben sowohl unter Luft- als auch unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Wie man parallel dazu auch aus kontinuierlichen Pulverröntgenaufnahmen während des Aufheizens beobachten konnte, übt bei der thermischen Zersetzung von $Cu(en)_2Cr_2O_7$ die Art der Gasatmosphäre (Luft oder N_2) keinen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsablauf aus.

Anhand der thermogravimetrischen Kurven kann die Zersetzungsreaktion mit folgender Sequenz von Stufen beschrieben werden (vgl. auch Abb. 5 a):



(Die Gewichtsprozente in Klammern entsprechen den theoretisch berechneten Werten)

Die bei der Zersetzung auftretenden Zwischenphasen wurden vorerst gemäss dem beobachteten Gewichtsverlust unter Angabe von empirischen Summenformeln postuliert. Anschliessend wurde versucht, diese röntgenographisch zu charakterisieren. Wie man jedoch aus der Guinier-Lenné-Heizaufnahme (Abb. 6) erkennen kann, zeigt das Pulverdiagramm von $Cu(en)_2Cr_2O_7$ zunächst bis ca. 200°C eine thermisch bedingte, stark anisotrope Veränderung der Gitterparameter, aber schon während der ersten Stufe der Zersetzung (-en) entstehen röntgenamorphe Zwischenphasen, und erst gegen 400°C treten wieder kristalline Produkte auf.

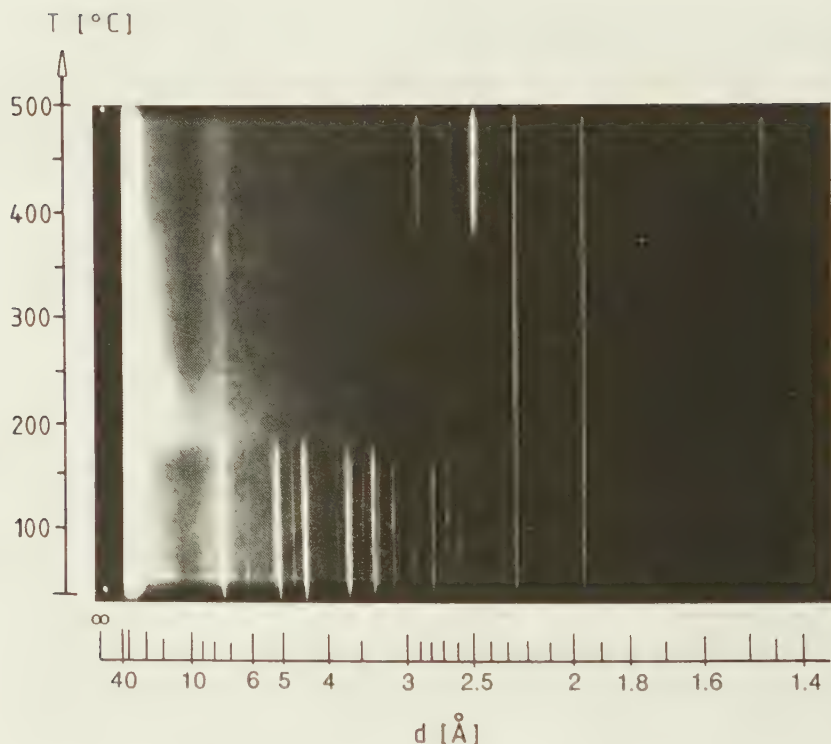


Abb. 6: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Funktion der Temperatur
 Heizrate: $25^{\circ}/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (statisch),
 Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Anhand der Beugungsdiagramme konnten unter den durch thermische Zersetzung an Luft erhaltenen Produkten als Hauptkomponente kubisches CuCr_2O_4 (Hochtemperaturmodifikation, JCPDS: 26-509) und in kleineren Mengen Cr_2O_3 (JCPDS: 6-504) identifiziert werden. Aus stöchiometrischen Gründen würde man folglich auch CuO erwarten, welches sich jedoch röntgenographisch nicht nachweisen liess. Bei Parallelversuchen unter N_2 -Atmosphäre konnte dagegen ausschliesslich die Bildung des Spinells beobachtet werden.

Wie auch aus vergleichenden röntgenographischen und morphologischen Untersuchungen bestätigt werden konnte, lässt sich für den gesamten Prozess der Zersetzung von $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ein topotaktischer Reaktionsmechanismus ausschliessen. Die Gründe dafür sind sowohl struktureller als auch chemischer Natur.

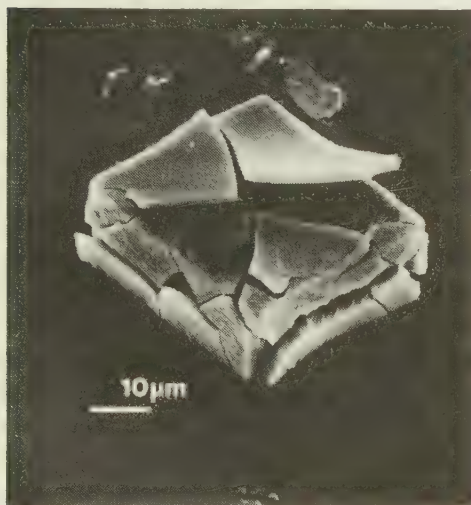


Abb. 7: REM-Aufnahme eines bei 250°C zu 50 % zersetzten $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einkristalles [87]

Aus der Strukturbestimmung lässt sich zeigen, dass die beiden Ethylendiaminliganden sich nicht voneinander unterscheiden lassen und energetisch gleich stark an das Kupferatom gebunden sind (vgl. Bindungsabstände in Tab. 7). Demzufolge sind beim Aufheizen konkurrierende Reaktionsmechanismen zu erwarten. Die Abgabe von Ethylendiamin, welche eruptionsartig verläuft (Abb. 7), ist für jedes (en)-Molekül mit einem doppelten Bindungsbruch am Kupferatom verbunden, was einen plötzlichen Zusammenbruch des Edukt-Gitters bewirkt. Die Fernordnung geht dabei verloren, und somit entstehen röntgenamorphe Zwischenprodukte. Für die Bildung des Spinells ist sodann, wegen der unterschiedlichen Koordination der Cu- und Cr-Atome im Vergleich zum Edukt, eine tiefgreifende Umstrukturierung des Kristallgitters erforderlich, welche nur in einem erhöhten Temperaturbereich ab ca. 400°C möglich ist.

5.1.2. $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$

μ -Dichromato(VI)tetrakis(pyridin)kupfer(II)

Aus der Literatur [82] ist bekannt, dass zur Herstellung von stöchiometrischen Chromiten (MeCr_2O_4 , $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \dots$) nach der "Precursor"-Methode als Vorläufer unter anderem Pyridinkomplexe von Uebergangsmetallen verwendet werden, die aber in Bezug auf strukturelle Eigenschaften wenig erforscht sind. Angesichts des untersuchten $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Komplexes (Zf. 5.1.1.) wurde Ethylendiamin durch Pyridin ersetzt, um den Einfluss des Liganden auf die Struktur und das thermische Verhalten dieser Verbindungsklasse zu studieren.

Präparation

$\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhält man, analog zum (en)-Komplex, aus wässriger CuCr_2O_7 -Lösung bei Zugabe von Pyridin (ca. 10% Ueberschuss) in Form eines hellgrünen, feinteiligen Niederschlages [127,128], der aus Wasser durch thermische Konvektion an einem Aluminium-Block bei ca. 80°C umkristallisiert werden konnte. Auf diese Art lassen sich gut ausgebildete, tiefgrüne, bis zu einigen Millimetern grosse Prismen von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Abb. 8) züchten. Die Kristalle wurden mit kaltem Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Innerhalb einiger Tage machten sich erste Anzeichen einer Zersetzung bemerkbar, welche auf Verlust von Pyridin zurückzuführen sind. Die Verbindung lässt sich jedoch problemlos in verschlossenen Gefässen im Kühlschrank bei $5 - 10^\circ\text{C}$ aufbewahren.

Die chemische Zusammensetzung der hergestellten Verbindung wurde an einkristallinen Proben mit konventionellen analytischen Methoden (C,H,N-Mikroanalyse und Atomabsorptionsspektrometrie) überprüft.

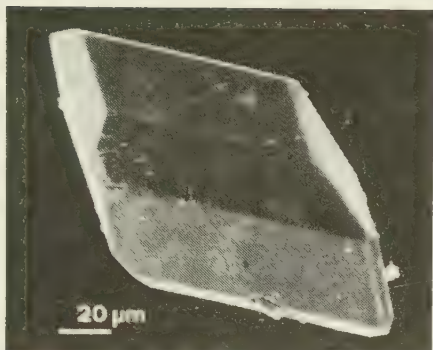


Abb. 8: REM-Aufnahme eines $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einkristalles [87]

Röntgenographische Strukturanalyse [138]

Um eine Zersetzung des Kristalls zu vermeiden, wurden alle Röntgenbeugungsexperimente in abgeschmolzenen Glaskapillaren (0.3 mm Durchmesser) durchgeführt. Erste Untersuchungen an Einkristallen mit Filmaufnahmen ergaben in Übereinstimmung mit dem Pulverdiagramm (Nr. 2 im Anhang) eine orthorhombische Zelle in der Raumgruppe Pccn . Bei der Auswertung eines Intensitätsdatensatzes, aufgenommen bei Raumtemperatur auf einem CAD-4 Diffraktometer, wurde eine Fehlordnung in der Dichromat-Gruppe beobachtet, und die Struktur konnte nicht befriedigend verfeinert werden. Deshalb wurden die Intensitätsmessungen bei ca. -140°C wiederholt. Bei der Aufarbeitung der Tieftemperaturdaten folgten aus den systematischen Auslöschungen der Reflexe zwei neue mögliche Raumgruppen, nämlich Pc_2n und Pcmn .

Aus Weissenbergaufnahmen in Funktion der Temperatur wurde bestätigt, dass kristalline Proben von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ beim Abkühlen einer reversiblen Phasenumwandlung unterliegen, die mit einer Symmetrieänderung verbunden ist. Sie äußert sich bei tiefer Temperatur im Auftreten von Reflexen des Typs $h0l$ mit $l=2n+1$, die bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Thermoanalytisch (mittels DSC-Messungen) konnte dieser energetisch sehr geringe Effekt nicht erfasst werden. Die Struktur konnte letztlich mit den Tieftemperaturdaten in der azentrischen Raumgruppe Pc_2n durch Patterson- sowie Differenzfouriersynthesen gelöst und ohne Schwierigkeiten verfeinert werden (vgl. Tab. 8, 9, 10).

Tab. 8: Einkristalldaten von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei -140°C

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{CuCr}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$, MG=595.94
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: dunkelgrün, Prismen, $0.17 \times 0.17 \times 0.21 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: orthorhombisch, $\text{Pc}2_1\text{n}$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 64 Refl. mit $36.4 < 2\theta < 42.0^\circ$)	: $a=16.321(1)$, $b=8.856(1)$, $c=15.934(1)\text{\AA}$, $V=2303.8(6)\text{\AA}^3$, $Z=4$
Dichte (bei 20°C)	: $d_{\text{obs}}=1.72(2)$, $d_{\text{calc}}=1.718 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff. (MoK α)	: 1204 e, $\mu=18.7 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Nicolet R3, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=65^\circ$, $+h, +k, +l$, -140°C
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 3099 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur	: -
Sekundäre Extinktion	: -
Gewichtungsschema	: $1.054/[\sigma^2(F)+0.0005F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.047$, $wR=0.047$, $\Delta/\sigma < 0.6$, $\text{NV}=367$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.93$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-0.59 \text{ e\AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106] SHELX-76 [107]

Tab. 9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$]
für $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei -140°C

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Cu	0.2474(1)	0.2500(0)	0.2054(1)	0.013(1)
Cr(1)	0.4026(1)	-0.0850(1)	0.2084(1)	0.016(1)
Cr(2)	0.0657(1)	0.5340(1)	0.1965(1)	0.019(1)
O	0.4763(2)	-0.0789(7)	0.2910(3)	0.028(4)
O(12)	0.3502(3)	0.0725(5)	0.2068(3)	0.026(4)
O(13)	0.3412(3)	-0.2209(5)	0.2269(3)	0.029(4)
O(14)	0.4458(3)	-0.1098(7)	0.1184(3)	0.036(5)
O(22)	0.1456(2)	0.4322(6)	0.2145(3)	0.023(4)
O(23)	0.0667(4)	0.5898(8)	0.1003(4)	0.055(6)
O(24)	0.0630(4)	0.6761(7)	0.2587(5)	0.063(7)
N(1)	0.1842(3)	0.1360(6)	0.2952(3)	0.016(4)
N(2)	0.3132(3)	0.3709(6)	0.2911(3)	0.016(4)
N(3)	0.1855(3)	0.1355(6)	0.1162(3)	0.015(4)
N(4)	0.3083(3)	0.3654(6)	0.1127(3)	0.016(4)
C(11)	0.1009(4)	0.1325(7)	0.2937(4)	0.018(4)
C(12)	0.0569(4)	0.0494(9)	0.3513(4)	0.022(5)
C(13)	0.0976(4)	-0.0380(9)	0.4097(4)	0.029(6)
C(14)	0.1820(4)	-0.0348(9)	0.4103(4)	0.027(6)
C(15)	0.2233(4)	0.0532(8)	0.3523(4)	0.019(5)
C(21)	0.3950(3)	0.3666(7)	0.2900(4)	0.019(5)
C(22)	0.4436(4)	0.4541(9)	0.3422(4)	0.025(6)
C(23)	0.4057(4)	0.5504(9)	0.3979(4)	0.029(6)
C(24)	0.3204(4)	0.5550(10)	0.4003(4)	0.035(7)
C(25)	0.2774(4)	0.4658(9)	0.3458(4)	0.023(5)
C(31)	0.1838(4)	-0.0173(8)	0.1155(4)	0.018(5)
C(32)	0.1430(4)	-0.0999(9)	0.0545(4)	0.021(5)
C(33)	0.1020(4)	-0.0204(9)	-0.0088(4)	0.025(6)
C(34)	0.1030(5)	0.1356(8)	-0.0085(4)	0.023(6)
C(35)	0.1453(4)	0.2110(9)	0.0543(4)	0.020(6)
C(41)	0.3543(5)	-0.2916(9)	0.0564(4)	0.020(5)
C(42)	0.3976(4)	0.3656(9)	-0.0059(4)	0.028(6)
C(43)	0.3939(4)	0.5193(10)	-0.0101(4)	0.025(6)
C(44)	0.3467(4)	0.5970(9)	0.0487(4)	0.024(6)
C(45)	0.3052(4)	0.5158(8)	0.1090(4)	0.017(5)

Der äquivalente isotrope U-Wert ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

Tab. 10: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [A^2] für die Wasserstoffatome in $Cu(py)_4Cr_2O_7$ bei $-140^\circ C$

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(11)	0.0790(41)	0.1983(81)	0.2500(42)	0.022(4)
H(12)	-0.0057(40)	0.0459(88)	0.3409(39)	0.022(4)
H(13)	0.0604(45)	-0.1000(88)	0.4457(40)	0.022(4)
H(14)	0.2098(43)	-0.1003(89)	0.4514(38)	0.022(4)
H(15)	0.2778(43)	0.0493(91)	0.3518(42)	0.022(4)
H(21)	0.4176(43)	0.3083(84)	0.2521(41)	0.022(4)
H(22)	0.4996(41)	0.4365(88)	0.3339(41)	0.022(4)
H(23)	0.4329(46)	0.5965(89)	0.4364(45)	0.022(4)
H(24)	0.3041(44)	0.6262(89)	0.4275(44)	0.022(4)
H(25)	0.2135(41)	0.4764(81)	0.3381(42)	0.022(4)
H(31)	0.2168(41)	-0.0697(87)	0.1562(42)	0.022(4)
H(32)	0.1441(46)	-0.2042(93)	0.0534(45)	0.022(4)
H(33)	0.0808(43)	-0.0804(89)	-0.0446(42)	0.022(4)
H(34)	0.0732(46)	0.1820(87)	-0.0498(46)	0.022(4)
H(35)	0.1486(48)	0.3336(85)	0.0538(44)	0.022(4)
H(41)	0.3550(47)	0.1996(91)	0.0668(48)	0.022(4)
H(42)	0.4287(46)	0.3143(86)	-0.0408(43)	0.022(4)
H(43)	0.4199(43)	0.5636(84)	-0.0512(43)	0.022(4)
H(44)	0.3417(45)	0.7139(88)	0.0470(46)	0.022(4)
H(45)	0.2674(38)	0.5695(80)	0.1453(42)	0.022(4)

In den letzten Zyklen der least-squares-Berechnungen wurden die Wasserstoffatome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert, alle übrigen Atome anisotrop [133]. Ein Versuch, die Struktur auch mit den Raumtemperaturdaten in der Raumgruppe $Pc2_1n$ zu rechnen, erbrachte keine neuen Erkenntnisse, vielmehr wurde die schon in der Raumgruppe $Pccn$ beobachtete Fehlordnung in den Dichromat-Gruppen unverändert wiedergegeben.

Das Aufbauprinzip der Struktur von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist grundsätzlich verwandt mit demjenigen des analogen Ethylendiaminkomplexes. Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 9) geht hervor, dass die $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen quadratisch planar koordiniert sind mit vier Pyridinmolekülen an den äquatorialen Positionen. Ueber $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen an den axialen Positionen werden sie zu unendlichen $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cu}-$ Ketten verbrückt, die gekreuzt entlang den beiden a-b-Diagonalen verlaufen.

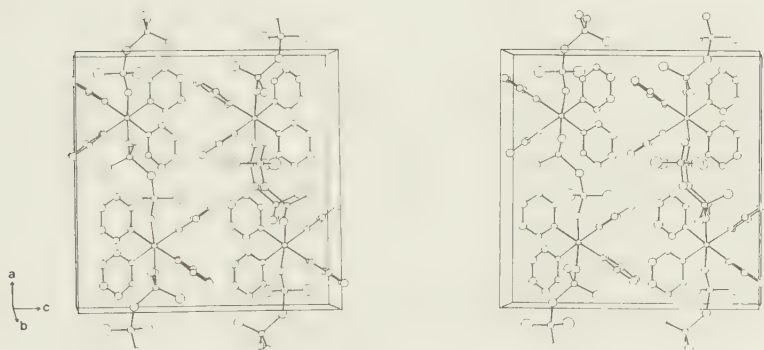


Abb. 9: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei -140°C

Konformation und Ausrichtung der Ketten werden zur Hauptsache durch rein sterische Faktoren bestimmt. Wasserstoffbrücken zwischen $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ spielen, wenn überhaupt, höchstens eine ganz untergeordnete Rolle.

Beim Studium der Bindungsabstände und -winkel innerhalb der $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einheit (Tab. 11) fallen die relativ grossen $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cr}$ Winkel von $164.7(3)$ und $163.2(3)^\circ$ auf, welche auf einen eher ionischen Bindungscharakter hindeuten. Dagegen sprechen aber die relativ kurzen $\text{Cu}-\text{O}$ Bindungsabstände.

Das Kupferatom besitzt eine $(4 + 2)$ -tetragonal elongierte oktaedrische Koordination (vgl. Abb. 10), die weniger stark verzerrt ist als beim Ethylendiaminkomplex (vgl. Bindungsabstände in Tab. 7 und 11). Die Chromatetraeder sind nur wenig in Richtung des Cr-O-Cr verbrückenden Sauerstoffs verzerrt. Eine Beziehung zu der bei Raumtemperatur beobachteten Fehlordnung innerhalb der Dichromat-Gruppe glaubt man in den etwas erhöhten Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome zu erkennen.

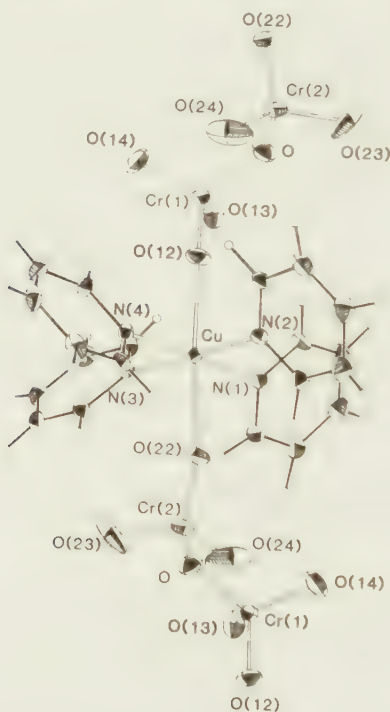


Abb. 10: Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes der Struktur von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei -140°C . Planare $\text{Cu}(\text{py})_4$ -Baueinheiten, die durch Cr_2O_7 -Gruppen zu Ketten verbrückt werden. (Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tab. 11: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei -140°C

Cu-N(1)	2.033(5)	N(1)-Cu-N(2)	93.3(2)
Cu-N(2)	2.042(5)	N(1)-Cu-N(3)	89.5(2)
Cu-N(3)	2.018(5)	N(1)-Cu-N(4)	178.4(2)
Cu-N(4)	2.053(5)	N(1)-Cu-O(12)	91.4(2)
Cu-O(12)	2.299(4)	N(1)-Cu-O(22)	86.4(2)
Cu-O(22)	2.321(4)	N(2)-Cu-N(3)	177.2(2)
		N(2)-Cu-N(4)	88.0(2)
		N(2)-Cu-O(12)	88.2(2)
		N(2)-Cu-O(22)	88.3(2)
		N(3)-Cu-N(4)	89.2(2)
		N(3)-Cu-O(12)	91.6(2)
		N(3)-Cu-O(22)	92.0(2)
		N(4)-Cu-O(12)	89.6(2)
		N(4)-Cu-O(22)	92.6(2)
		O(12)-Cu-O(22)	175.7(1)
Cr(1)-O	1.785(5)	O-Cr(1)-O(12)	109.8(2)
Cr(1)-O(12)	1.637(4)	O-Cr(1)-O(13)	108.1(3)
Cr(1)-O(13)	1.594(5)	O-Cr(1)-O(14)	111.4(3)
Cr(1)-O(14)	1.612(5)	O(12)-Cr(1)-O(13)	108.5(2)
		O(12)-Cr(1)-O(14)	109.4(3)
		O(13)-Cr(1)-O(14)	109.7(3)

(Fortsetzung auf S. 50)

Cr(2)-O	1.781(5)	O-Cr(2)-O(22)	109.2(2)
Cr(2)-O(22)	1.611(4)	O-Cr(2)-O(23)	106.7(3)
Cr(2)-O(23)	1.611(5)	O-Cr(2)-O(24)	110.4(3)
Cr(2)-O(24)	1.602(6)	O(22)-Cr(2)-O(23)	109.5(3)
		O(22)-Cr(2)-O(24)	110.6(3)
		O(23)-Cr(2)-O(24)	110.4(4)
		Cr(1)-O-Cr(2)	130.7(3)
		Cu-O(12)-Cr(1)	164.7(3)
		Cu-O(22)-Cr(2)	163.2(3)
N-C	1.332(8) bis 1.361(8)	117.5(6) bis 123.3(6)	
C-C	1.364(12) bis 1.401(10)		
C-H	0.83(8) bis 1.06(7)	111(6) bis 129(4)	

Thermisches Verhalten

$\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurde thermoanalytisch im Bereich zwischen Raumtemperatur und 500°C untersucht. Das thermische Verhalten wird in Abbildung 11 illustriert.

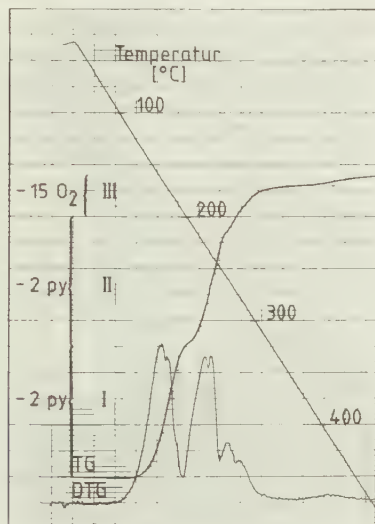
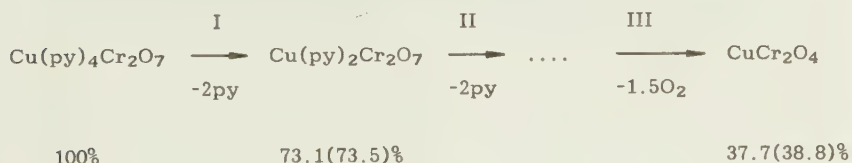


Abb. 11: TG/DTG-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einkristallen [87]
Einwaage: 0.930 mg
Heizrate: $10^\circ / \text{min}$
 N_2 -Atmosphäre (35 ml / min)

Die Zersetzung von $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ verläuft über mehrere, wenig ausgeprägt voneinander getrennte Stufen unter Verlust von Pyridin und Sauerstoff. Die Abgabe von Pyridin konnte massenspektrometrisch bestätigt werden. Anhand der thermogravimetrischen Kurve lässt sich die Zersetzungsreaktion wie folgt beschreiben:



(Die Gewichtsprozente in Klammern entsprechen den theoretisch berechneten Werten)

Durch thermische Zersetzung von mikrokristallinem $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ in der Guinier-Lenné-Heizkamera konnte röntgenographisch beobachtet werden, dass unter Luft-Atmosphäre als Zersetzungsprodukte kristallines CuCr_2O_4 und Cr_2O_3 (JCPDS: 26-509 resp. 6-504) auftreten (Abb. 12), während unter N_2 -Atmosphäre ausschliesslich CuCr_2O_4 gebildet wird. Die erste Zwischenphase $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist in beiden Fällen kristallin. Ihr Beugungsdiagramm ist aber zu komplex, um indiziert werden zu können. Im Temperaturbereich zwischen ca. 180° bis 380°C werden röntgenamorphe Phasen gebildet, was deren Charakterisierung erschwert.

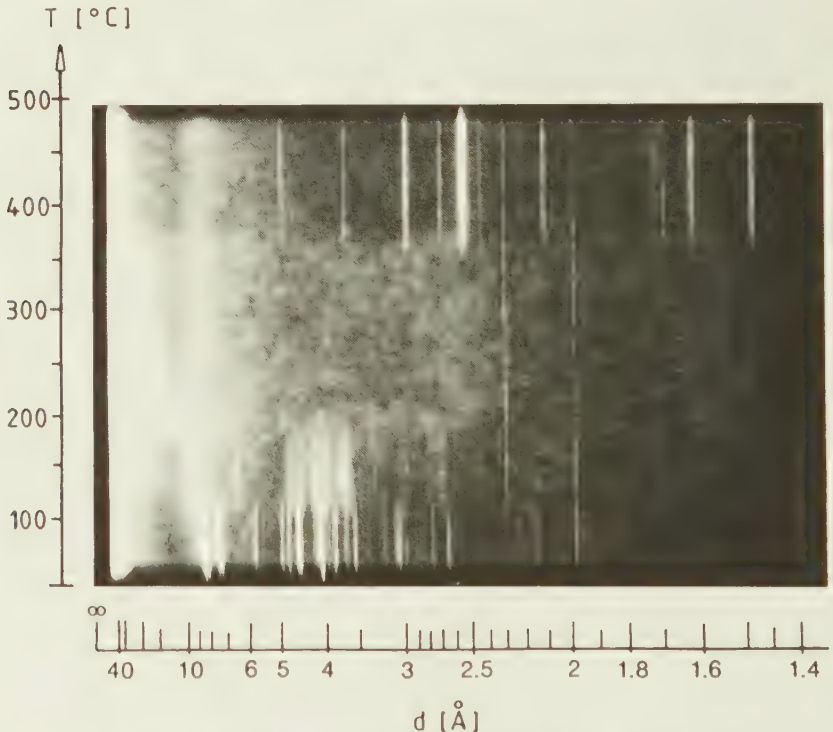


Abb. 12: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Funktion der Temperatur
Heizrate: $25^\circ/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (statisch),
Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Anhand von morphologischen Untersuchungen an thermisch zersetzten $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einkristallen konnten zwar hochgradige Pseudomorphosen nach dem Edukt, aber keine Vorzugsorientierung von Produktkristalliten beobachtet werden (Abb. 13 und 14).

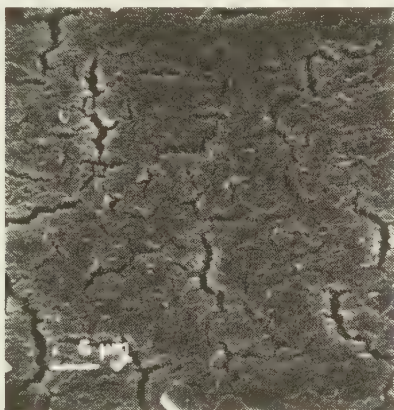
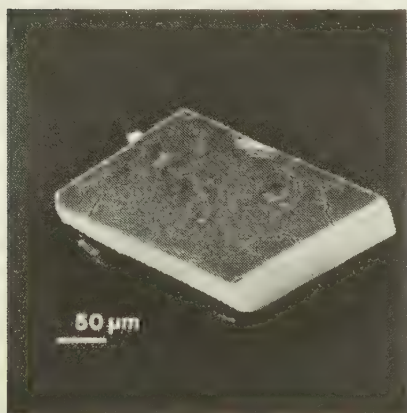


Abb. 13/14: REM-Aufnahmen eines bei 300°C zersetzten $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Einkristalles [87]

Wie im Fall vom Ethylendiaminkomplex kann auch bei $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ für den gesamten Prozess der thermischen Zersetzung ein topotaktischer Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden. Mit Ausnahme der ersten Stufe verläuft die Zersetzungsreaktion bei beiden Komplexen sehr ähnlich, was aufgrund des verwandten strukturellen Aufbaus auch zu erwarten ist. Die Bildung von kristallinem $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in der ersten Stufe (-2py) könnte beispielsweise so erklärt werden, dass von den vier äquivalenten Pyridinliganden am Kupferatom vorerst nur jeweils gegenüberliegende Moleküle das Gitter verlassen. Ein solches Verhalten würde die Rekonstruktion einer Struktur des Zwischenproduktes wesentlich erleichtern. Dass es dabei dennoch nicht zur Bildung grösserer orientierter Produktkristallite kommt, dürfte eine Folge der Tatsache sein, dass Pyridinmoleküle recht voluminöse Liganden sind.

5.1.3. $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kupfer(II)dichromat(VI)dihydrat

Einleitung

Wie das Phasendiagramm in Abbildung 15 erkennen lässt, kommen im System $\text{CuO}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ neben basischen Kupferchromatsalzen noch zwei weitere Phasen vor, nämlich CuCr_2O_7 in Form seines Dihydrates und CuCrO_4 (vgl. Zf. 5.1.4.).

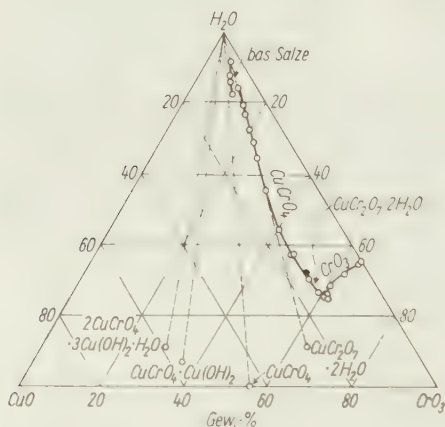


Abb. 15: Das System
 $\text{CuO}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$
bei 29.9°C [126]

$\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht in kristalliner Form aus wässrigen CuCr_2O_7 -Lösungen durch langsames Eindunsten im Vakuum oder über H_2SO_4 . Obwohl diese Verbindung seit längerer Zeit bekannt ist [139,140,141], gelang es erst in den letzten Jahren, ihren strukturellen Aufbau röntgenographisch an Einkristallen aufzuklären [131,142].

Die Kristallstruktur von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht aus CuO_6 -Oktaedern (mit zwei O-Atomen aus H_2O -Molekülen und vier weiteren aus vier verschiedenen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Anionen), die sowohl über $-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-$ als auch $-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-$ Anordnungen schichtartig verbrückt sind (Abb. 16). Die Schichten sind durch Wasserstoffbrücken untereinander verknüpft.

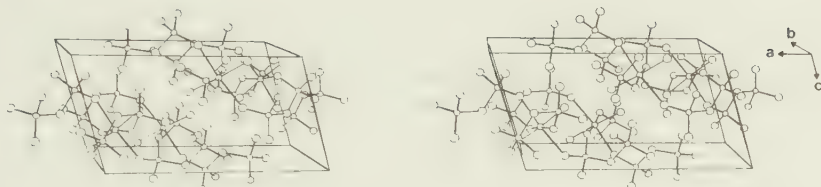


Abb. 16: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur
von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Das Aufbauprinzip der Struktur von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unterscheidet sich wesentlich von demjenigen der analogen $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ bzw. $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ -Komplexe (Kettenstrukturen, vgl. dazu Zff. 5.1.1. und 5.1.2.). Demzufolge lässt sich auch ein unterschiedliches thermisches Verhalten in Bezug auf Reaktionsablauf und Produktbildung vermuten. Daher wurden zu Vergleichszwecken einige thermoanalytische Untersuchungen an kristallinen Proben von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurde auch die Möglichkeit untersucht, über die thermische Zersetzung von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (auf topotaktischem Weg) das wasserfreie Kupferdichromat zu erhalten, eine Verbindung, über die relativ wenig bekannt ist [143].

Präparation

$\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Sättigen einer wässrigen CrO_3 -Lösung mit der stöchiometrischen Menge von $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, Filtrieren und langsames Eindunsten bei 40°C im Trockenschrank. Die Verbindung entsteht in Form rotbrauner, tafeliger rhomboedrischer Kristalle, die zwar bis zu 1 cm gross, aber zum Teil stark verzwillingt sind. Anhaftende Mutterlauge konnte durch Absaugen zwischen Filterpapier und anschliessendes Waschen mit Ether entfernt werden. $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle sind sehr hygroskopisch und können nur in einer trockenen Atmosphäre aufbewahrt werden.

Thermisches Verhalten

$\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde thermoanalytisch im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600°C untersucht. Die kombinierten TG DTA-Messungen in Abbildung 17 illustrieren das thermische Verhalten.

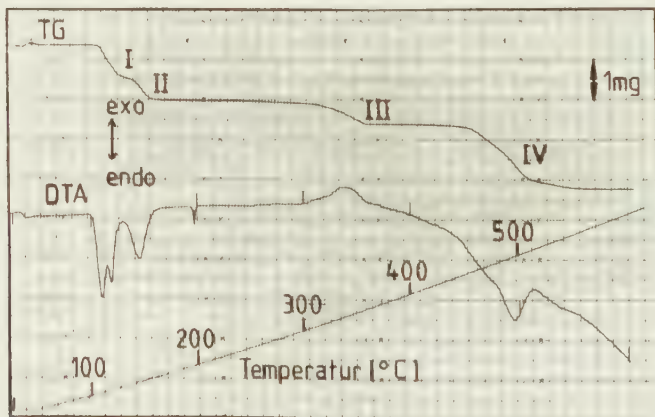


Abb. 17: TG/DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Einwaage: 11.90 mg, Heizrate: $5^\circ / \text{min}$,
 N_2 -Atmosphäre (35 ml / min)

Die Zersetzung von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgt in den vier Stufen I - IV unter Abgabe von H_2O , CrO_3 und O_2 . Ein Einfluss der Gasatmosphäre (Luft oder N_2) auf den Reaktionsablauf wurde nicht beobachtet. Nach dem gemessenen Gewichtsverlust entsteht zwischen 100°C und 180°C wasserfreies CuCr_2O_7 . Der endotherme DTA-Peak bei ca. 200°C fällt mit dem Schmelzpunkt von CrO_3 (Fp. 196°C) zusammen und bestärkt die Annahme [143] der Existenz des folgenden Gleichgewichtes in diesem Temperaturbereich:



Bei Temperaturen $> 250^\circ\text{C}$ verliert die Substanz CrO_3 , und es bildet sich CuCrO_4 , welches weiter zu $\text{CuO/CuCr}_2\text{O}_4$ ($- \text{O}_2$) zersetzt werden kann (vgl. auch Zf. 5.1.4.). Nach den beobachteten Gewichtsverlusten in den letzten Stufen der Zersetzung (III und IV) ist eine quantitative Interpretation der thermogravimetrischen Kurve nicht möglich. Einen besseren Einblick verschafft die Guinier-Lenné-Aufnahme in Abbildung 18. Daraus erkennt man, dass bei der thermischen Zersetzung von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über den ganzen Temperaturbereich bis 600°C hauptsächlich kristalline Phasen entstehen. Anhand von stöchiometrischen Ueberlegungen ist jedoch anzunehmen, dass auch röntgenamorphe Phasen (z.B. Cr_2O_3 bei ca. 300°C) gebildet werden.

Aus strukturellen Ueberlegungen lässt sich für die Zersetzung von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein topotaktischer Reaktionsmechanismus vermuten. Durch Erhaltung von Strukturelementen aus dem Eduktgitter während der Zersetzung dürfte die Bildung kristalliner Produkte wesentlich erleichtert werden.

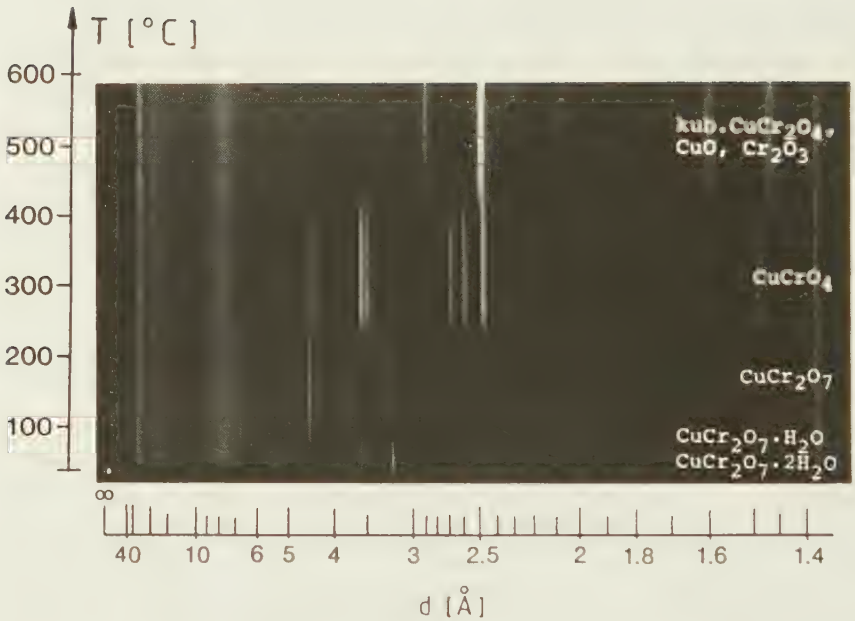


Abb. 18: Kontinuierliche Pulverrontgenaufnahme des Verhaltens von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Funktion der Temperatur
Heizrate: $35^{\circ}/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (statisch),
Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Zwecks besserer Charakterisierung wurde versucht, eine grössere Menge von wasserfreiem CuCr_2O_7 herzustellen. Es gelang aber nicht, diese äußerst hygroskopische Verbindung bei Raumtemperatur in reiner Form, d.h. ohne Beimengungen an CuCrO_4 , zu isolieren.

5.1.4. CuCrO_4

Kupfer(II)chromat(VI)

Einleitung

Verbindungen vom Typ ABO_4 können stark unterschiedliche, oft polymorphe Kristallstrukturen (vom Silicat-Typ bis zu Oxidsalzen) eingehen [57]. Entsprechend vielfältig sind denn auch ihr festkörperchemisches Verhalten bzw. ihre Eigenschaften als heterogene Katalysatoren.

Dazu gehört die Phase CuCrO_4 , welche sehr oft in kristalliner oder amorpher Form als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Kupfer/Chrom-Oxidkatalysatoren angetroffen wird. CuCrO_4 ist daher in Bezug auf chemische und physikalische Eigenschaften eingehend untersucht worden [126].

Zahlreiche Arbeiten gelten dem thermischen Verhalten von CuCrO_4 und dessen Rolle bei der Bildung katalytisch aktiver $\text{CuO/CuCr}_2\text{O}_4$ -Phasen. Durch Anwendung konventioneller thermoanalytischer Methoden [144], in Kombination mit hochauflösender Elektronenmikroskopie [145,146] und spektroskopischen Methoden [147,148] ist es gelungen, den Mechanismus der Zersetzungsreaktion bis in den atomaren Bereich zu verfolgen und reaktionskinetisch zu interpretieren [149]. In Abbildung 19 wird das thermische Verhalten von CuCrO_4 in Form eines Schemas dargestellt.

Viele dieser Studien gehen von einem Strukturmodell für CuCrO_4 aus, das aus früher Zeit (1943) stammt und aus Pulverdaten in Analogie zum isomorphen CrVO_4 postuliert worden ist [150]. Wegen der begrenzten Daten - starke Reflexe bei kleineren 2θ -Winkeln wie z.B. $110, 020$ werden überhaupt nicht erwähnt (vgl. dazu auch [147]) - kann diese Arbeit als nicht sehr genau betrachtet werden. Daher wurde versucht, die Struktur von CuCrO_4 aus Einkristalldaten zu verfeinern.

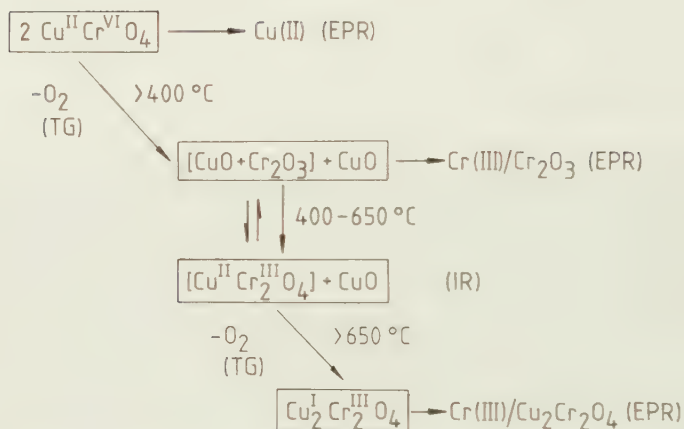


Abb. 19: Zwischenprodukte bei der thermischen Zersetzung von CuCrO_4 im Vakuum [148]

Präparation

CuCrO_4 wurde in kristalliner Form durch ca. 20-stündiges Erhitzen bei 200°C einer wässrigen Lösung von CrO_3 mit einem Ueberschuss an $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ in verschlossenen Glasampullen erhalten. Auf diese Art entstehen dunkelrote, metallisch glänzende, bevorzugt nadelförmige, stark verzwilligte Kristalle von CuCrO_4 (Abb. 20). Alle Syntheseveruche mussten wegen Explosionsgefahr ($-\text{CO}_2$) in Stahlrohren durchgeführt werden.



Abb. 20: REM-Aufnahme, die das typische Wachstumsverhalten von CuCrO_4 aus Hydrothermalsynthese zeigt.

Röntgenographische Strukturanalyse [151]

Zur Strukturanalyse konnte aus einem mehrfach verzwilligten Kristall ein einkristallines Stück abgebrochen werden, dessen Qualität durch Filmaufnahmen mit Einkristallkammeras eingehend überprüft wurde. Sie ergaben eine orthorhombische Elementarzelle in der Raumgruppe $Cmcm$ oder $Cmc2_1$. In Uebereinstimmung zu den Literaturdaten [150] konnte die Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe gelöst und verfeinert werden. Die wichtigsten Einkristalldaten dazu sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Das aus Pulverdaten vorgeschlagene Strukturmodell und die Isotypie zum $CrVO_4$ konnten prinzipiell bestätigt werden. Dank der viel besseren Qualität der Einkristall-Daten konnten genaue Atomkoordinaten (Tab. 12) und anisotrope Temperaturfaktoren aller Atome bestimmt werden [133].

Tab. 12: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $CuCrO_4$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} [Å^2]$
Cu	0	1/2	0	0.0098(3)
Cr	0	0.3705(1)	1/4	0.0095(4)
O(1)	0	0.2669(3)	0.0292(5)	0.0161(16)
O(2)	0.2371(4)	-0.0205(3)	1/4	0.0115(13)

Der äquivalente isotrope U-Wert ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

Tab. 13: Einkristalldaten von CuCrO_4

Summenformel und Molekulargewicht	: CuCrO_4 , $\text{MG}=179.54$
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: dunkelrot, tafelig, $0.30 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: orthorhombisch, Cmcm
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $15.0 < 2\theta < 48.0^\circ$)	: $a=5.433(1)$, $b=8.968(3)$, $c=5.890(3) \text{ \AA}$, $V=287.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z=4$
Dichte	: $d_{\text{obs}}=4.04(2)$, $d_{\text{calc}}=4.155 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff. ($\text{MoK}\alpha$)	: 340 e, $\mu=109.5 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=90^\circ$, $+h, +k, +l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 556 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur	: -
Sekundäre Extinktion	: -
Gewichtungsschema	: $0.643/[\sigma^2(F)+0.002F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.039$, $wR=0.050$, $\Delta/\sigma < 0.001$, $\text{NV}=21$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1.70$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-1.66 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SHELX-76 [107]

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 21) lässt sich erkennen, dass die Kristallstruktur von CuCrO_4 aus Ketten kantenverknüpfter CuO_6 -Oktaeder (parallel zur c -Achse) aufgebaut ist, welche über CrO_4 -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abb. 22).

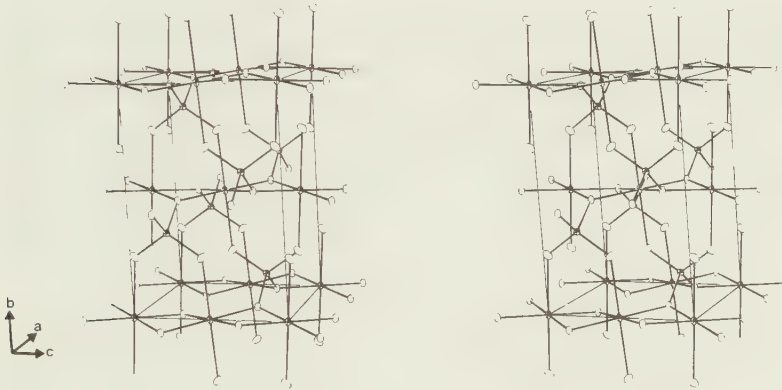


Abb. 21: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von CuCrO_4

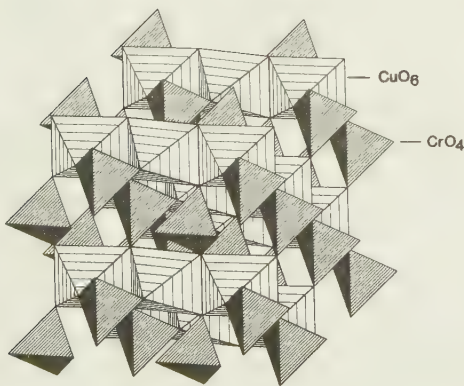


Abb. 22: Perspektivische Wiedergabe der Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung in CuCrO_4

Das Kupferatom liegt auf einem Symmetriezentrum und besitzt, wie die Berechnung der Bindungsabstände und -winkel (Tab. 14) zeigte, im Gegensatz zu der früheren Arbeit [150], die eine unverzerrte Umgebung postuliert, eine (4 + 2)-tetragonal elongierte oktaedrische Koordination. Die CrO_4 -Tetraeder sind nahezu regulär.

Tab. 14: Ausgewählte Bindungsabstände [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] in CuCrO_4

Cu-O(1)	2.400(3) 2×	O(1)-Cu-O(1')	180.0
Cu-O(2)	1.965(2) 4×	O(1)-Cu-O(2)	92.3(1)
		O(2)-Cu-O(2')	180.0
		O(2)-Cu-O(2'')	98.1(1)
Cr-O(1)	1.599(3) 2×	O(1)-Cr-O(1')	108.9(2)
Cr-O(2)	1.731(2) 2×	O(1)-Cr-O(2)	109.2(1)
		O(2)-Cr-O(2')	111.3(2)
Cu-Cr	3.301(1)	Cu-O(1)-Cr	129.6(2)
		Cu-O(2)-Cr	126.4(2)
Cu-Cu	2.945(2)		

5.1.5. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$

Tetramminkupfer(II)chromat(VI)

Einleitung

Die meisten Kupfer(II)salze lösen sich leicht in wässriger ammoniakalischer Lösung unter Bildung von Amminkomplexen. Hauptsächlich entstehen dabei tiefblaue, solvatisierte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen, die in Form von Kupfertetramminsalzen kristallisieren können [129,152]. Aus wässrigen Kupferchromat-Lösungen erhält man durch Umsetzen mit Ammoniak unter anderem eine Phase mit der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ [127,153,154], über die bis jetzt ausser einigen spektroskopischen und thermoanalytischen Daten [155,156,157] in der Literatur nur wenig berichtet worden ist.

Viele Eigenschaften von Amminkomplexen, wie Stabilität und thermisches Verhalten, lassen sich durch deren strukturellen Aufbau erklären [158]. Daher wurde im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit versucht, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ besser zu charakterisieren und den Einfluss der Struktur auf die thermischen Eigenschaften zu studieren.

Präparation

Die Herstellung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ erfolgte nach [154] aus einer wässrigen Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ unter Zugabe von konzentrierter NH_3 -Lösung. Aus der entstandenen tiefgrünen Lösung, die im Kühlschrank bei 5-10°C aufbewahrt wurde, kristallisierte nach etwa einem Tag die gewünschte Verbindung in Form von dunkelgrünen Nadeln. Die auf diese Weise gezüchteten Kristalle können eine Länge von mehreren Millimetern erreichen, sind jedoch oft verzwilligt (Abb. 23). Die gleiche Verbindung erhält man auch bei Raumtemperatur durch kontrollierte Zugabe von Ethanol zum Reaktionsgemisch. Dadurch wird die Löslichkeit des Komplexes gesenkt, und in wenigen Stunden wachsen gut ausgebildete Nadeln

(Abb. 24). Die Kristalle wurden in beiden Fällen mit ammoniakhaltigem Ethanol, reinem Ethanol und Ether gewaschen. In der Mutterlauge wandelt sich $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ unabhängig von der Temperatur der Lösung (5°C oder RT) nach wenigen Tagen in $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ (vgl. Zf. 5.1.9.) um, als isolierter Festkörper jedoch ist die Verbindung in verschlossenen Gefäßen stabil.

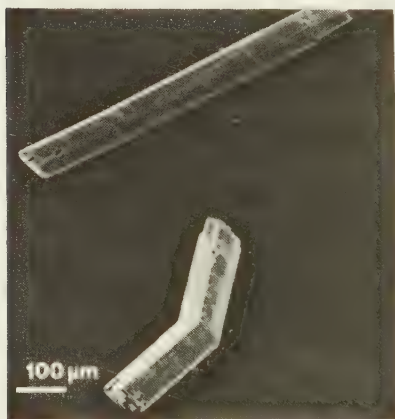


Abb. 23/24: REM-Aufnahmen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ -Kristallen gezüchtet bei 5°C bzw. 20°C

An der Luft reagiert $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ unter Bildung einer hellbraunen Substanz, die als kristallines $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ identifiziert werden konnte. Diese Reaktion wurde näher untersucht und ist auf Seite 81 ausführlich beschrieben.

Röntgenographische Strukturanalyse

Pulverröntgenographisch wurden geringe Unterschiede in den Beugungsdiagrammen (Nr. 3 und 4 im Anhang) verschiedener Proben von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur (5° oder 20°C) beobachtet. Filmaufnahmen an Einkristallen ergaben für beide Phasen praktisch identische monokline Elementarzellen, aber unterschiedliche Symmetrie (vgl. Tab. 15).

Tab. 15: Zellparameter¹⁾ und Symmetrie von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ -Einkristallen, die bei verschiedenen Temperaturen gezüchtet wurden

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$	Phase I (5°C)	Phase II (20°C) ²⁾
Zellparameter	$a=10.311(3) \text{ \AA}$ $b=10.305(4) \text{ \AA}$ $c= 7.453(3) \text{ \AA}$ $\beta=108.20(2)^\circ$ $V=752.3(9) \text{ \AA}^3$ $Z=4$	$a=10.281(1) \text{ \AA}$ $b=10.235(1) \text{ \AA}$ $c= 7.378(1) \text{ \AA}$ $\beta=105.98(1)^\circ$ $V=747.4(3) \text{ \AA}^3$ $Z=4$
Symmetrie	$C2/c, Cc$	$P2_1/n$

1) Die Zellparameter wurden aus Diffraktometerdaten für Phase I bei -140°C und für Phase II bei RT ermittelt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (vgl. Tab. 16 und 17).

2) Im Rahmen zusätzlicher Abklärungen wurden die hier beschriebenen Untersuchungen durch die Aufnahme eines Tieftemperaturdatensatzes von Phase II ergänzt. Dessen Auswertung ergab, dass es sich hierbei um eine eigenständige Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{CrO}_4$ handelt. Für weitere Einzelheiten wird auf eine spätere Publikation verwiesen.

Sowohl mit DSC-Messungen als auch mit pulverröntgenographischen Methoden in Funktion der Temperatur (RT bis -170°C) konnte keine Phasenumwandlung zwischen den beiden Modifikationen beobachtet werden. Zur Abklärung der Unterschiede zwischen den verschiedenen Erscheinungsformen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ wurden Strukturanalysen an Einkristallen von beiden Phasen durchgeführt.

An zwei verschiedenen Einkristallen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ mit Symmetrie C2/c resp. $\text{P2}_1/\text{n}$ wurden zwei Intensitätsdatensätze am Vierkreis-Diffraktometer bei -140°C und RT gemessen. In beiden Fällen wurde die Struktur mit direkten Methoden durch Bestimmung der Schweratomlagen gelöst. Alle restlichen Atome, einschliesslich der H-Atome beim Tieftemperaturdatensatz, wurden durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Beide Strukturen konnten zu einer guten Konvergenz mit einem strukturechemisch sinnvollen Modell verfeinert werden (Tab. 16 und 17). Die Qualität des Raumtemperaturdatensatzes war etwas beeinträchtigt durch teilweise Zersetzung des Kristalles während der Messung (im Durchschnitt 27 % Intensitätsverlust für die Standardreflexe), was durch eine Zerfallskorrektur berücksichtigt wurde. Letztlich konnte die Struktur durchaus befriedigend verfeinert werden.

Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren für beide Strukturen, jeweils aus dem letzten Zyklus der Verfeinerungen, sind in den Tabellen 18 und 19 zusammengestellt [133]. Daraus erkennt man, dass sich die beiden Strukturmodelle nur sehr geringfügig voneinander unterscheiden.

Während in der Raumgruppe C2/c die Schweratome (Cu und Cr) auf speziellen Lagen mit zweizähliger Symmetrie liegen, wurden die gleichen Atome in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ auf allgemeinen Lagen, mit kleinen Abweichungen von den speziellen Lagen in C2/c , verfeinert.

Tab. 16: Einkristalldaten von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Phase I) bei -140°C

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{CuCrH}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$, MG=247.66
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: dunkelgrüne Nadeln, $0.38 \times 0.34 \times 0.08 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, $C2/c$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 22 Refl. mit $42.5 < 2\theta < 47.7^\circ$)	: $a=10.311(3)$, $b=10.305(4)$, $c=7.453(3)\text{\AA}$, $\beta=108.20(2)^\circ$, $V=752.3(9)\text{\AA}^3$, $Z=4$
Dichte (bei 20°C)	: $d_{\text{obs}}=2.17(3)$, $d_{\text{calc}}=2.186 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff.($\text{MoK}\alpha$)	: 500 e, $\mu=42.19 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Picker FACS-I, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$, $\pm h, -k, +l$, -140°C
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1009 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (numerisch)	: Transmissionskoeff.: 0.322-0.727
Sekundäre Extinktion	: -
Gewichtungsschema	: "unit weights"
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.021$, $wR=0.029$, $\Delta/\sigma < 0.5$, $NV=65$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.17 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: Northwestern Univ. Crystallogr. Computing Library [105]

Tab. 17: Einkristalldaten von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Phase II) bei RT

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{CuCrH}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$, MG=247.66
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: dunkelgrüne Nadeln, $0.27 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, $P2_1/n$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $17.2 < 2\theta < 48.3^\circ$)	: $a=10.281(1)$, $b=10.235(1)$, $c=7.378(1) \text{ \AA}$, $\beta=105.98(1)^\circ$, $V=747.4(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$
Dichte (bei 20°C)	: $d_{\text{calc}}=2.201 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff. (MoK α)	: 500 e, $\mu=42.47 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, $+h, +k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1040 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur	: -
Sekundäre Extinktion	: $1.31(8) \cdot 10^{-6}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F) + 0.0004F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.058$, $wR=0.079$, $\Delta/\sigma < 0.01$, NV=92
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1.68 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106]

Tab. 18: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Phase I) bei -140°C

Atom	x/a	y/b	z/c	B [$\text{\AA}^2$]
Cu	1/2	0.691695(22)	1/4	0.62(2)
Cr	1/2	0.201586(30)	1/4	0.55(2)
O(1)	0.37183(11)	0.10894(11)	0.12593(16)	1.03(5)
O(2)	0.44991(12)	0.29417(10)	0.39726(16)	0.98(5)
N(1)	0.14138(13)	0.32900(13)	0.26541(18)	0.83(5)
N(2)	0.14225(14)	0.05241(12)	0.27242(21)	0.83(6)
H(11)	0.1274(27)	0.4037(28)	0.3205(40)	1.0
H(12)	0.2313(28)	0.3074(25)	0.3278(40)	1.0
H(13)	0.1349(29)	0.3468(28)	0.1465(41)	1.0
H(21)	0.2054(31)	0.0831(28)	0.2203(38)	1.0
H(22)	0.1866(29)	0.0298(26)	0.3895(43)	1.0
H(23)	0.3974(29)	0.4792(28)	0.2995(40)	1.0

Die isotropen Temperaturfaktoren B der Nichtwasserstoffatome wurden aus der letzten isotropen Verfeinerung nach der Absorptionskorrektur entnommen.

Tab. 19: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Phase II) bei RT

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Cu	0.51234(8)	0.69470(8)	0.2792(1)	1.45(2)
Cr	0.4761(1)	0.2069(1)	0.2171(1)	1.34(2)
O(11)	0.3419(6)	0.1208(6)	0.1032(7)	2.6(1)
O(12)	0.5932(6)	0.1067(6)	0.3344(8)	3.0(1)
O(21)	0.4336(5)	0.3096(6)	0.3655(7)	2.2(1)
O(22)	0.5331(5)	0.2901(6)	0.0665(7)	2.4(1)
N(11)	0.1248(6)	0.3344(6)	0.2302(8)	1.7(1)
N(12)	0.8400(6)	0.3265(7)	0.1972(9)	2.0(1)
N(21)	0.1352(5)	0.0610(5)	0.2480(8)	1.2(1)
N(22)	0.8586(6)	0.0489(6)	0.2290(9)	2.2(1)

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} ist definiert als:

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle von Phase I (Abb. 25) erkennt man, dass die Cu(II)-Ionen quadratisch planar mit vier NH_3 -Molekülen an den äquatorialen Positionen koordiniert sind und mit verbrückenden CrO_4^{2-} -Ionen an den axialen Positionen unendliche $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cu}-$ Ketten parallel zur c-Achse bilden. Die Ketten sind untereinander über H-Brückenbindungen zu einem Netzwerk verknüpft.

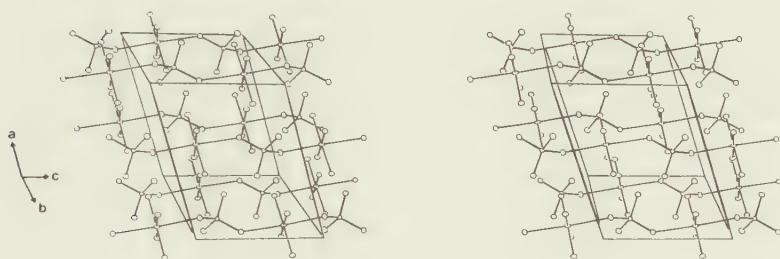


Abb. 25: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$, Phase I (C2/c) bei -140°C

Die Packung der Atome in der Elementarzelle von Phase II ist nur wenig verschieden von jener von Phase I. Beide Strukturen sind isotyp zu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$, $\text{P2}_1/\text{n}$ [159].

Die Kupferatome besitzen eine $(4+2)$ -tetragonal elongierte oktaedrische Koordination, die für das Jahn-Teller-Ion $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ geläufig ist [135,136,137], während die CrO_4^{2-} -Gruppen reguläre Tetraeder bilden (Abb. 26, Tab. 20 und 21).

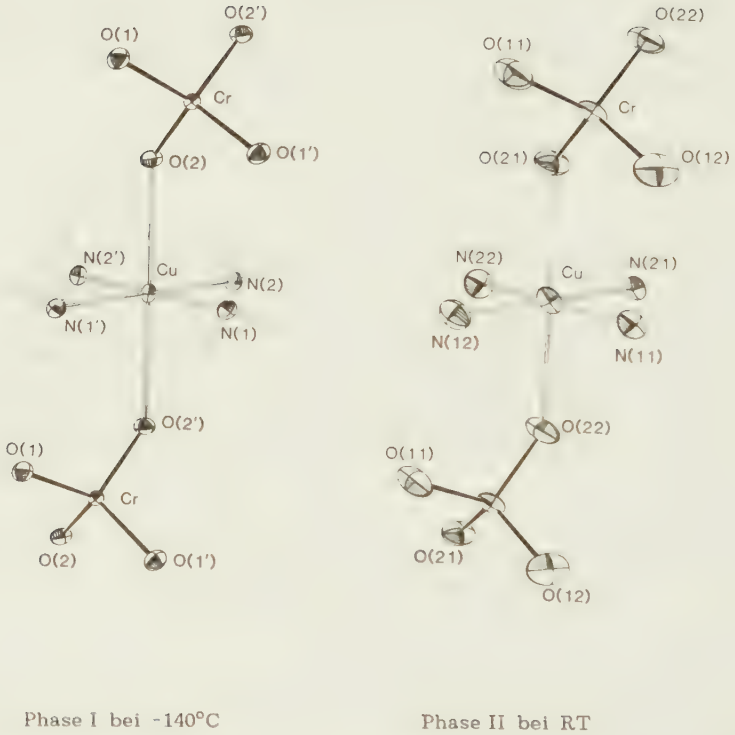


Abb. 26: Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes der Struktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$. Planare $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ -Baueinheiten, die durch CrO_4 -Gruppen zu Ketten verbrückt werden. (Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tab. 20: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in
Cu(NH₃)₄CrO₄, Phase I (C2/c) bei -140°C

Cu-N(1)	2.009(1) 2×	N(1)-Cu-N(1')	90.45(8)
Cu-N(2)	2.022(1) 2×	N(1)-Cu-N(2)	90.03(6)
Cu-O(2)	2.520(2) 2×	N(1)-Cu-N(2')	178.50(6)
		N(2)-Cu-N(2')	89.53(8)
		O(2)-Cu-O(2')	173.37(5)
		O(2)-Cu-N(1)	89.49(5)
		O(2)-Cu-N(1')	85.84(5)
		O(2)-Cu-N(2)	91.96(5)
		O(2)-Cu-N(2')	92.74(5)
Cr-O(1)	1.658(1) 2×	O(1)-Cr-O(1')	109.70(8)
Cr-O(2)	1.654(1) 2×	O(1)-Cr-O(2)	110.03(6)
		O(1)-Cr-O(2')	108.77(6)
		O(2)-Cr-O(2')	109.55(9)
		Cu-O(2)-Cr	136.12(6)
N-H	0.88(3) bis 0.94(3)	105(2) bis 110(5)	
Wasserstoffbrücken:			
N(1)...O(1)	2.947(2)	N(1)-H(13)...O(1)	178(3)
H(13)...O(1)	2.06(3)		
N(2)...O(1)	2.958(2)	N(2)-H(21)...O(1)	166(3)
H(21)...O(1)	2.07(3)		
N(2)...O(2)	2.972(2)	N(2)-H(23)...O(2)	165(2)
H(23)...O(2)	2.05(3)		
und weitere schwache H-Brückenbindungen			
mit N...O > 3.0 Å			

Tab. 21: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$, Phase II ($\text{P2}_1/\text{n}$) bei RT

Cu-N(11)	1.996(4)	N(11)-Cu-N(12)	91.8(2)
Cu-N(12)	2.002(4)	N(11)-Cu-N(21)	88.7(1)
Cu-N(21)	2.011(3)	N(11)-Cu-N(22)	175.8(2)
Cu-N(22)	2.009(4)	N(12)-Cu-N(21)	179.1(1)
Cu-O(21)	2.526(3)	N(12)-Cu-N(22)	90.7(2)
Cu-O(22)	2.468(3)	N(21)-Cu-N(22)	88.7(2)
		O(21)-Cu-O(22)	176.9(1)
		O(21)-Cu-N(11)	90.0(1)
		O(21)-Cu-N(12)	88.6(1)
		O(21)-Cu-N(21)	92.1(1)
		O(21)-Cu-N(22)	93.4(1)
		O(22)-Cu-N(11)	89.3(1)
		O(22)-Cu-N(12)	88.3(1)
		O(22)-Cu-N(21)	91.0(1)
		O(22)-Cu-N(22)	87.4(2)
Cr-O(11)	1.657(3)	O(11)-Cr-O(12)	108.9(2)
Cr-O(12)	1.636(3)	O(11)-Cr-O(21)	109.8(2)
Cr-O(21)	1.660(3)	O(11)-Cr-O(22)	109.7(2)
Cr-O(22)	1.632(3)	O(12)-Cr-O(21)	109.7(2)
		O(12)-Cr-O(22)	109.7(2)
		O(21)-Cr-O(22)	109.1(2)
		Cu-O(21)-Cr	130.6(2)
		Cu-O(22)-Cr	137.4(2)

mögliche Wasserstoffbrücken zwischen:

N(11)...O(12) 2.912(5)

N(12)...O(12) 2.973(5)

N(21)...O(11) 2.699(5)

N(21)...O(21) 2.738(5)

und weitere mit N...O > 3.0 Å

Thermisches Verhalten

An einkristallinen Proben von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ wurden thermoanalytische Untersuchungen bis 500°C durchgeführt. Das thermische Verhalten wird in Abbildung 27 illustriert.

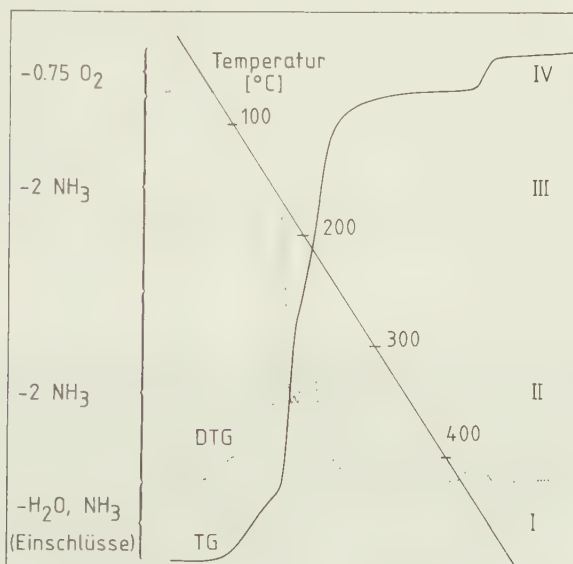
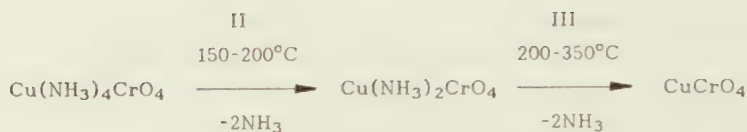


Abb. 27: TG/DTG-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ -Einkristallen (Phase I)

Einwaage: 2.437 mg, Heizrate: $5^\circ / \text{min}$

N_2 -Atmosphäre (35 ml / min)

Die Zersetzung erfolgt in Übereinstimmung mit [157] in vier Stufen (I-IV). Zwischen 75° und 150°C verlieren die Kristalle aufgrund von Flüssigkeitseinschlüssen bis zu ca. 0.8 Mol H_2O bzw. NH_3 ; bei feinteiligen Proben wurde dieser Gewichtsverlust nicht beobachtet. In den beiden darauffolgenden, unmittelbar aneinander grenzenden Stufen entweichen je zwei Mol NH_3 , die auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten. Diese Zersetzungsschritte können somit folgendermassen umschrieben werden:



Oberhalb 400°C (Stufe IV) findet unter Abgabe von O_2 die Zersetzung von CuCrO_4 zu CuO und CuCr_2O_4 statt (vgl. Zf. 5.1.4.). Beide Modifikationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ verhalten sich beim Aufheizen gleich. Thermogravimetrisch konnte auch kein Einfluss der Gasatmosphäre (Luft oder N_2) auf den Ablauf der Zersetzungsreaktion festgestellt werden. Pulverröntgenographisch wurde jedoch beobachtet, dass nur in Luft kristallines CuCrO_4 gebildet wird, unter N_2 jedoch amorphes. Die Zwischenphase $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$ entsteht dagegen immer röntgenamorph (Abb. 28).

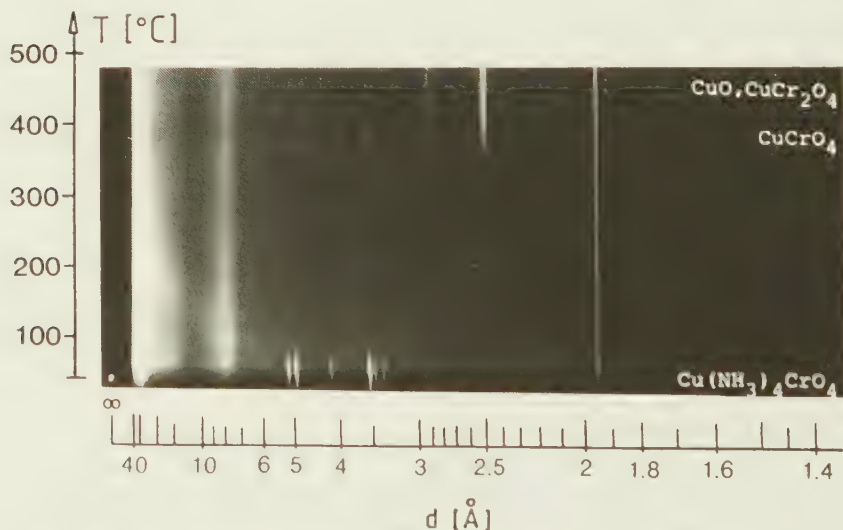


Abb. 28: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Phase I, C2/c) in Funktion der Temperatur
 Heizrate: $35^{\circ}/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (statisch)
 Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)
 Wegen der geringen Aufheizgeschwindigkeit verliert das Edukt schon unterhalb 100°C seine Kristallinität.

Aus strukturchemischen Ueberlegungen kann man annehmen, dass $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$ ähnlich aufgebaut ist wie $\text{ZnMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [160]. Diese Verwandtschaft wurde verwendet, um einen strukturellen Reaktionsmechanismus für die Bildung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$ aus $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ zu postulieren.

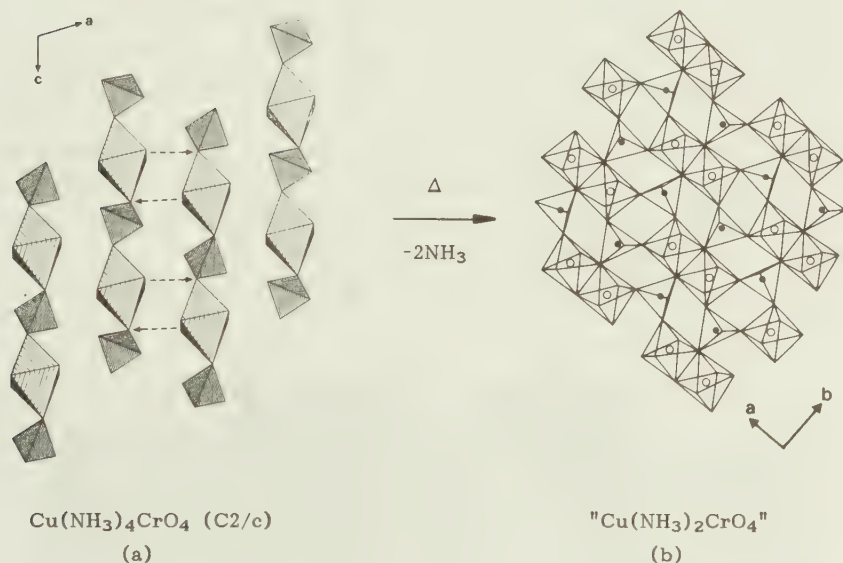


Abb. 29: (a) Perspektivische Zeichnung der Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$
 (b) Struktur der Zwischenphase " $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$ ", in Anlehnung an diejenige von $\text{ZnMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [160]
 Die Pfeile in (a) postulieren die nach Abgabe von 2NH_3 eintretende Kantenverknüpfung von Koordinationsoktaedern um Cu-Atome.

In Abbildung 29a erkennt man, dass jeweils gegenüberliegende Cu-Ionen nach Abgabe von je zwei NH_3 -Liganden über gemeinsame Chromatsauerstoff-

atome zu Kantenverknüpfung kommen können (Abb. 29b). Die $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cu}-$ Ketten parallel zur c-Achse des Eduktgitters bleiben dabei erhalten. Dennoch entsteht aber auf diese Weise kein kristallines $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$. Dies dürfte eine Folge der Tatsache sein, dass alle vier NH_3 -Liganden ungefähr gleich stark an das Kupferatom gebunden sind (vgl. Cu-N Bindungsabstände in Tab. 20 bzw. 21) und daher beim Aufheizen auf Kosten der Fernordnung konkurrierende Reaktionsmechanismen ablaufen. Dadurch entstehen lediglich Mikrodomänen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CrO}_4$, die bei höherer Temperatur unter Verlust der restlichen beiden NH_3 -Liganden Ketten kantenverknüpfter CuO_6 -Oktaeder ausbilden (vgl. die Struktur von CuCrO_4 unter Zf. 5.1.4.).

Aus morphologischen Untersuchungen an thermisch zersetzten $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ -Einkristallen konnten nicht nur perfekte Pseudomorphosen nach dem Eduktkristall, sondern auch eine Vorzugsorientierung der Diffusion von NH_3 aus dem Kristall festgestellt werden, die sich in Form von parallel verlaufenden Rissen entlang der $(10\bar{1})$ -Ebene des Eduktgitters äußert (Abb. 30).

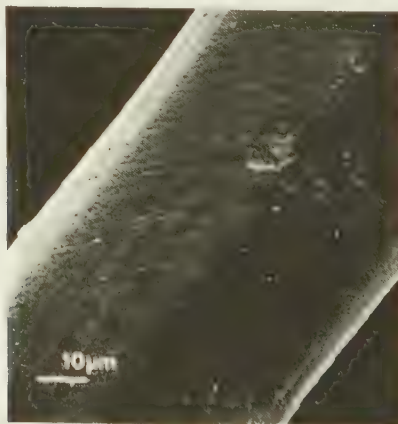
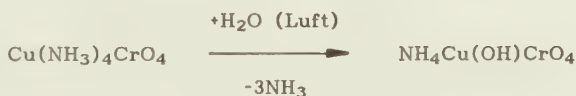


Abb. 30: REM-Aufnahme eines während 20 h unter Luftatmosphäre bei 250°C zu CuCrO_4 zersetzten $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ -Einkristalles

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ als Vorläufer von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$

Beide Modifikationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ reagieren wie schon erwähnt bereits bei Raumtemperatur an der Luft unter Bildung einer hellbraunen Substanz. Pulverröntgenographisch konnte das Produkt als $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (JCPDS: 5-151) identifiziert werden, eine Verbindung, die auch aus $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ - und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen gefällt werden kann und als Vorläufer zur kommerziellen Herstellung von Kupferchromit-Katalysatoren verwendet wird (vgl. Zf. 5.1.6.).

Die Umwandlung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ an Luft bei Raumtemperatur muss wie folgt ablaufen:



Wie sich aus Einkristall-Röntgenaufnahmen beobachten lässt, verläuft diese Reaktion hochgradig topotaktisch (Abb. 31/32).



Abb. 31/32: Präzessions-Einkristallaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) der Zone (h0l) eines Eduktkristalles von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (C2/c) und, in analoger Orientierung, der durch Umwandlung an Luft gebildeten Produkt pseudomorphose

Aufgrund der Kenntnis der Kristallstrukturen sowohl von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ als auch von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.1.6.) konnten aus Topotaxie-Daten die während der Reaktion eintretenden strukturellen Veränderungen auf atomarer Ebene durch Modellbetrachtungen abgeleitet werden. Somit wird es möglich, einen strukturellen Reaktionsmechanismus zu postulieren, gemäss dem die Kupferatome nach der Abgabe von je vier NH_3 -Molekülen über gemeinsame Sauerstoffatome (aus OH^- bzw. CrO_4^{2-}) zu einer Schicht von kantenverknüpften CuO_6 -Oktaedern (vgl. Abb. 33) parallel zur (100)-Ebene des Eduktkristalles umgeordnet werden. Aus stöchiometrischen Gründen können innerhalb dieser Schicht nur $2/3$ der Oktaederplätze besetzt sein.

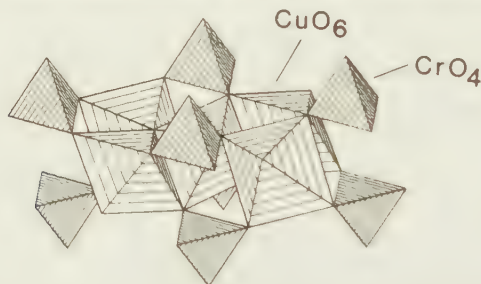


Abb. 33: Perspektivische Zeichnung der charakteristischen Schichtstruktur von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$

Aus morphologischen Untersuchungen an Einkristallen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ wurde nach vollständiger Umsetzung bei Raumtemperatur an Luft eine bevorzugte Orientierung der Diffusion von H_2O - bzw. NH_3 -Molekülen durch den Kristall festgestellt, was sich in Form von unter sich parallel verlaufenden Rissen äussert (vgl. Abb. 34).

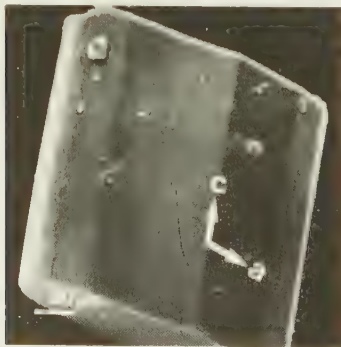


Abb. 34: REM-Aufnahme eines $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ -Einkristalles nach vollständiger Umsetzung bei RT an der Luft zu $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$

5.1.6. " $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ "

Ammoniumkupfer(II)chromat(VI)hydroxid

Einleitung

Das basische Kupferammoniumchromat $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ist eine bekannte Verbindung, die in der Industrie als Ausgangsstoff zur Herstellung von katalytisch aktiven Kupfer/Chrom-Oxidkatalysatoren, sogenannten "Kupferchromiten", verwendet wird [72,98,161,162,163]. Man gewinnt diese Substanz aus wässrigen Kupfersalzlösungen durch Umsetzen mit Chromat- bzw. Dichromatlösungen in Gegenwart von Ammoniumionen.

Bei thermischer Behandlung zersetzt sich $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unter Bildung verschiedener fester Produkte: CuO , Cu_2O , Cr_2O_3 , CuCrO_4 , CuCr_2O_4 , CuCrO_2 [73,95,96,164]. Die optimalen Reaktionstemperaturen liegen zwischen 350° und 450°C , wobei im unteren Temperaturbereich Katalysatoren mit höherer spezifischer Oberfläche und guter Aktivität für die Hydrierung von Carbonylverbindungen, im oberen Temperaturbereich Katalysatoren mit niedriger spezifischer Oberfläche erhalten werden, die für die Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäuremethylestern geeignet sind (vgl. auch unter Kap. 3, S. 22).

Die Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ verläuft exotherm und autokatalytisch unter Abgabe von N_2 und H_2O [73,165,166], daher muss zur Erzielung von spezifischen Eigenschaften der Zersetzungsprodukte die Reaktionswärme kontrolliert abgeführt werden [167]. Sowohl die Phasenzusammensetzung als auch die Eigenschaften der auf diese Weise erzeugten Kupferchromit-Katalysatoren können bei der Herstellung des Vorläufers durch Variation des Mischungsverhältnisses $\text{Cu} : \text{Cr}$ oder der Fällungstemperatur beträchtlich beeinflusst werden [97]. Bessere Stabilität der Katalysatoren gegenüber Reduktion und erhöhte Selektivität erreicht man durch Zusatz von Bariumchromat als Promotor [168,169].

Beim Studium der Literatur wurde festgestellt, dass trotz der breiten Anwendung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ als "Precursor" von katalytisch aktiven Phasen ausser thermoanalytischen Untersuchungen nur sehr wenig über die Verbindung bekannt ist. Es liegen lediglich einige Daten über die chemische Zusammensetzung, die auf Nichtstöchiometrie hindeuten, und ein unindiziertes Pulverdiagramm vor [72]. Daher wurde versucht, im Rahmen dieser Arbeit $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ besser zu charakterisieren, mit dem Ziel, die Struktur dieser Substanz aufzuklären und deren Einfluss auf das thermische Verhalten zu studieren.

Präparation

$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ wurde bei Siedehitze aus einer wässrigen 1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit der stöchiometrischen Menge 1M $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung als hellbrauner, feinteiliger Niederschlag ausgefällt. Das isolierte Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und anschliessend an der Luft getrocknet. Pulverröntgenographisch (Nr. 5 im Anhang) liess es sich in Übereinstimmung mit JCPDS: 5-151 als die gewünschte Verbindung identifizieren. Die postulierte Stöchiometrie resp. das Cu : Cr Verhältnis wurde atomabsorptionsspektrometrisch überprüft.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Verbindung bevorzugt in sehr dünnen, unvollkommen ausgebildeten Plättchen wächst (Abb. 35). Feinbereichs-Elektronenbeugung (Abb. 36) an der gleichen Probe deutet auf hexagonale Symmetrie mit $a=5.9 \text{ \AA}$ hin.

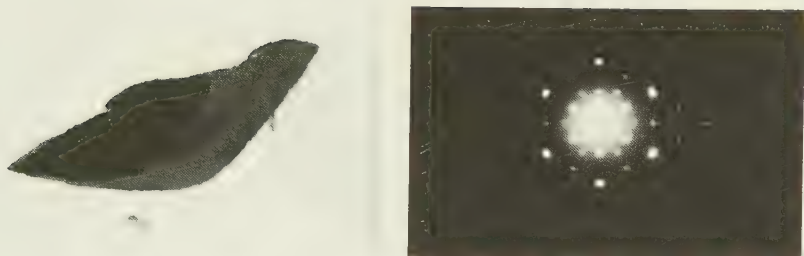


Abb. 35/36: Durchstrahlungs-EM-Aufnahme (35'000 $\times$) und die dazugehörige Elektronenbeugung (75 kV) von frisch gefälltem $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$

In einer Reihe von Experimenten mit verschiedenen Kupfer- und Chromsalzen wurden Fällungsbedingungen wie Ionenkonzentration, pH-Wert, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit variiert. Es war aber nicht möglich, auf diese Weise $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ einkristallin zu erhalten. Sämtliche Versuche, Einkristalle durch Gelzucht oder Hydrothermalsynthese herzustellen, blieben ebenfalls ohne Erfolg.

Strukturanalyse

Da $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ nur in mikrokristalliner Form vorlag, wurde versucht, eine Strukturanalyse nach der Rietveld-Methode aus Pulverdaten durchzuführen. Notwendige Voraussetzungen für eine Strukturaufklärung dieser Art sind sowohl die Kenntnis der Elementarzelle und der Raumgruppe als auch eine Modellvorstellung über den strukturellen Aufbau der betreffenden Verbindung.

Die erforderlichen Kristalldaten wurden einerseits aus Elektronenbeugungsaufnahmen (Abb. 36) an frisch gefällten Proben, andererseits aus

"Einkristallaufnahmen" an makroskopischen Pseudomorphosen von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ - auf topotaktischem Wege aus einkristallinem $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ entstanden (vgl. unter Zf. 5.1.5., S. 82) - bestimmt. Daraus liessen sich zwei verschiedene Elementarzellen mit unterschiedlichem Volumen und verschiedener Symmetrie ableiten (Tab. 22), die beide eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Abb. 37) erlauben.

Tab. 22: Mögliche Zellparameter¹⁾ und Raumgruppen von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$

$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$	A	B
Symmetrie	monoklin	trigonal
Zellparameter	$a=10.297(8) \text{ \AA}$ $b= 5.945(3) \text{ \AA}$ $c= 7.431(6) \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta=103.09(6)^\circ$ $V=443.1 \text{ \AA}^3$ $Z=4$	$a= 5.953(2) \text{ \AA}$ $b= 5.953(2) \text{ \AA}$ $c=21.644(6) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ $V=664.3 \text{ \AA}^3$ $Z=6$
Dichte	$d_{\text{calc}} = 3.217 \text{ gcm}^{-3}$	$d_{\text{calc}} = 3.218 \text{ gcm}^{-3}$
mögliche Raumgruppen	$C2/m, Cm, C2$	$R3m, R\bar{3}m, R32, R\bar{3}, R3$

¹⁾ Die Zellparameter wurden aus Pulverdaten nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert [117].

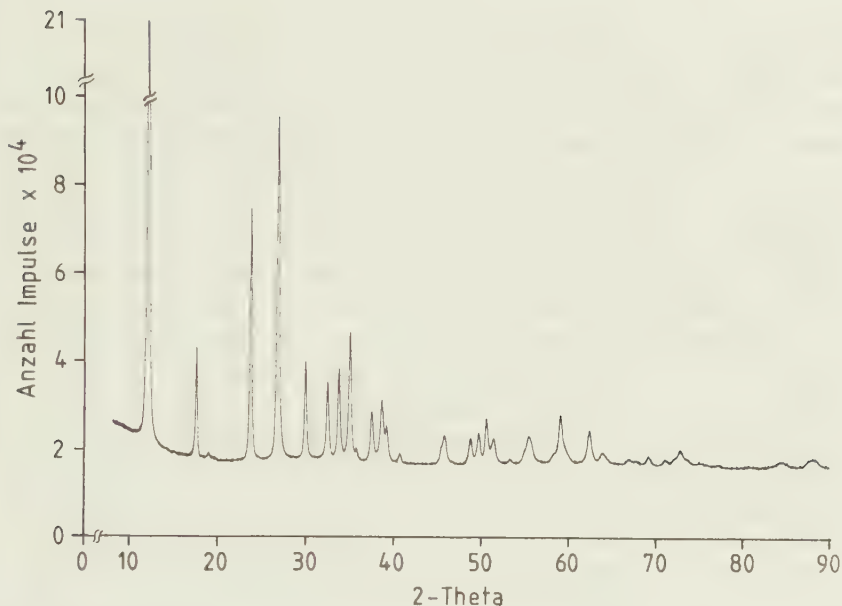


Abb. 37: Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$, gemessen in Reflexion mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Schrittgröße: 0.02° , Messzeit/Schritt: 90 sec)

Die beiden Elementarzellen von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ unterscheiden sich ausser in der Symmetrie auch in ihrem Volumen. Daraus lässt sich ein Verhältnis von 2:3 für die Anzahl Formeleinheiten in den beiden Zellen errechnen. Die experimentell (pyknometrisch) bestimmte Dichte von 3.05 gcm^{-3} stimmt in dem für feinteiliges Material üblichen Rahmen mit der röntgenographisch berechneten überein. Die Substanz zeigt keinen piezo-elektrischen Effekt, könnte also zentrosymmetrisch sein; oder der Effekt ist so klein, dass er nicht erfasst werden konnte.

Die Bestimmung der zutreffenden Elementarzelle und Raumgruppe sowie die Abklärung spezieller Fragen über die Bindungsverhältnisse wurden letztlich durch strukturchemische Ueberlegungen, hauptsächlich Analogiefolgerungen aus isotypen Verbindungen, und unter Einsatz von spektroskopischen Methoden möglich.

In erster Linie wurde abgeklärt, ob es sich bei $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ um ein Ammoniumsalz oder einen Amminkomplex der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)\text{CrO}_4$ handelt. IR- und Festkörper-NMR-Spektren konnten in dieser Hinsicht nicht schlüssig interpretiert werden. Den entscheidenden Beweis dafür erbrachte jedoch die Herstellung der analogen $\text{KCu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ -Verbindung durch Fällung aus wässriger 1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit der stöchiometrischen Menge 1 M K_2CrO_4 -Lösung. Pulverröntgenographisch konnte gezeigt werden, dass beide Phasen isostrukturell sind. Es wurden lediglich geringe Differenzen in den d-Werten der Beugungsmaxima beobachtet, welche auf die leicht unterschiedliche Grösse der NH_4^+ - resp. K^+ -Ionen zurückzuführen sind.

Daraufhin gelang es, auch die isotype Verbindung $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ herzustellen und Einkristalle dieser Phase zu züchten (Zf. 5.2.1.). Das Aufbauprinzip dieser Verbindung ist ausführlich auf Seite 124 beschrieben. In Analogie dazu lässt sich für $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ein Schichtengitter kanntenverknüpfter CuO_6 -Oktaeder (Abb. 38) postulieren. Aus stöchiometrischen Gründen können innerhalb dieser Schicht nur 2/3 der Oktaeder-Plätze besetzt sein.

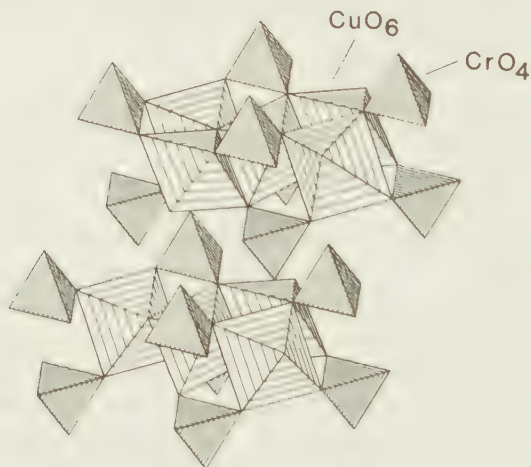


Abb. 38: Perspektivische Zeichnung der Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung in $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$

Als nächstes wurde versucht, die Struktur von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ aus Pulverdiffraktometerdaten mit dem X-Ray Rietveld System XRS82 [113] zu verfeinern. Unerwartet traten Schwierigkeiten auf, die nicht überwunden werden konnten. So resultierte für das Cu^{2+} -Ion eine $(2 + 4)$ -tetragonal gestauchte oktaedrische Koordination (mit Cu-O Bindungsabständen zwischen 1.87 und 2.22 Å), was nach [135,170] wenig glaubhaft ist. Ausserdem wiesen einige Atome negative oder ungewöhnlich hohe Temperaturfaktoren auf. Der Grund dafür dürfte darin liegen, dass es sich letztlich um ein nichtstöchiometrisches System handelt, das einen vermutlich vom Cu:Cr-Verhältnis abhängigen Fehlordnungsgrad aufweist. Bei hydrothermal gezüchteten Proben wurden denn auch pulverröntgenographisch gelegentlich minimale Aufspaltungen von Reflexen beobachtet, die auf tiefere Symmetrie hindeuten. Die Auflösung der Beugungsdiagramme reichte jedoch für eine vollständige Abklärung dieses komplexen Problems nicht aus. Somit mussten die Berechnungen zur Verfeinerung der Struktur von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ bei einem R-Wert von ca. 15 % abgebrochen werden. Es ist jedoch nicht in Frage zu stellen, dass das beschriebene Strukturprinzip in seinen Grundzügen zutrifft.

Thermisches Verhalten

$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ wurde thermoanalytisch bis 600°C untersucht. Verschiedene, durch Fällung oder topotaktisch aus $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ hergestellte Proben, verhalten sich bei thermischer Behandlung ähnlich. In Uebereinstimmung zu [165,166,168] reagiert die Verbindung in zwei Stufen (Abb. 39) unter Abgabe von O_2 , N_2 und H_2O . Massenspektrometrisch konnte während der Zersetzungs Vorgänge kein NH_3 nachgewiesen werden.

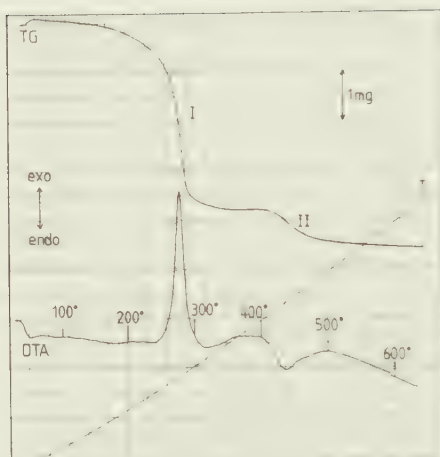


Abb. 39: TG/DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$
 Einwaage: 20.3 mg, Heizrate: $10^\circ / \text{min}$
 Luft-Atmosphäre (35 ml / min)

Gemäss [165] verläuft die Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ folgendermassen:

Stufe I: Hauptreaktion: $155-330^\circ\text{C}$



Nebenreaktion: $155-330^\circ\text{C}$



Stufe II: $400-600^\circ$



Durch Kombination dieser Reaktionen lassen sich aber die aus der TG-Kurve beobachteten Gewichtsverluste nur annähernd erklären. Eine genaue Interpretation wird durch die Bildung röntgenamorpher Zwischenphasen erschwert. Bei Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ in der Guinier-Lenné Heizkamera unter Luftatmosphäre konnte jedoch pulverröntgenographisch bei ca. 350°C die Bildung einer kristallinen Phase beobachtet werden (Abb. 40), die

in der Literatur nicht erwähnt wird. Diese Phase liess sich als $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ identifizieren, ein bis anhin unbekanntes Mischoxid, das über die thermische Zersetzung von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ ebenfalls erhalten werden kann und unter Zf. 5.1.8. näher beschrieben wird. Bei der gleichen Temperatur sind noch schwache Linien von CuCrO_4 [147] zu erkennen. Aus beiden Zwischenprodukten werden bei höheren Temperaturen CuO und kubisches CuCr_2O_4 (JCPDS: 5-661 resp. 26-509) gebildet.

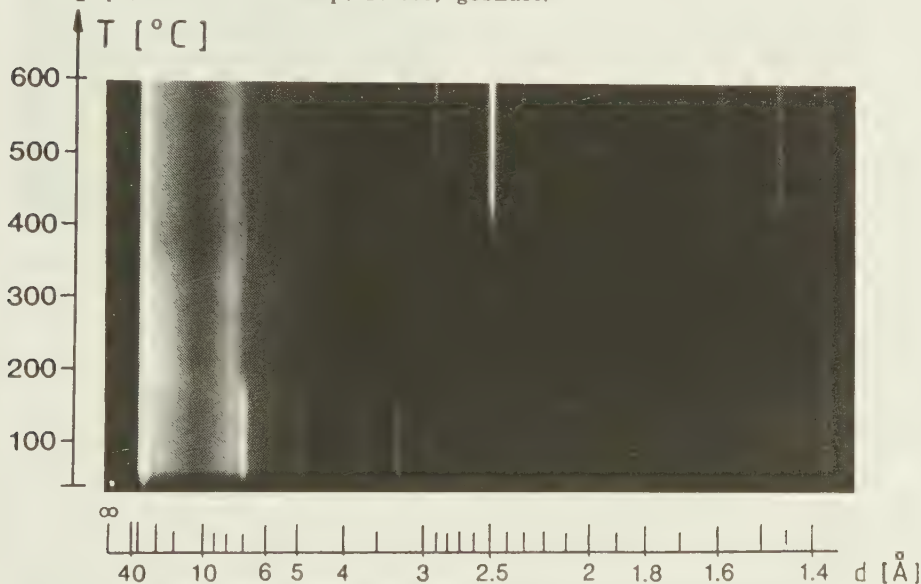


Abb. 40: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ in Funktion der Temperatur
 Heizrate: $25^{\circ}/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (50 ml / min)
 Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Somit muss der in der Literatur postulierte Mechanismus der Zersetzungsreaktion von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ neu formuliert und die beobachtete Bildung von kristallinem $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ als Zwischenprodukt berücksichtigt werden. Wegen des sehr komplexen Reaktionsverlaufes unter Bildung amorpher Anteile ist es im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich, den gesamten Prozess durch Angabe aller Produktmengen in Funktion der Temperatur weitergehend zu quantifizieren.

5.1.7. $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$

Kaliumbischromato(VI)hydroxo-aquadikupfer(II)

Einleitung

Da es weder gelang, Einkristalle von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten, noch dessen Struktur mittels Pulverdaten zu verfeinern, erschien der Versuch angebracht, das gemäss Röntgen-Pulverdaten isostrukturelle Kaliumsalz herzustellen. Diese Verbindung ist auch für sich allein gesehen von Interesse, um den Einfluss des Kaliumions auf den Ablauf der thermischen Zersetzung und ihre Produkte zu untersuchen. Alkalimetalle werden bei heterogenen Katalysatoren oft als Promotoren eingesetzt. Wie sich jedoch später zeigte, wurde statt der gewünschten Verbindung eine neue Phase der Zusammensetzung $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ erhalten.

Präparation

Aus 10 %iger wässriger Natriumsilikatlösung ("Wasserglas") und 1 M K_2CrO_4 -Lösung liess sich bei $\text{pH} \approx 7$ ein Gel herstellen, das mit 1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung überschichtet wurde. Innerhalb weniger Tage wuchsen an der Phasengrenze gut ausgebildete, metallisch glänzende, dunkelrot-braune Prismen (Abb. 41). Die Kristalle wurden aus dem Gel mechanisch ausgelesen. Deren Röntgenpulveraufnahme (Nr. 7 im Anhang) zeigte, dass es sich dabei um eine Phase mit ähnlichem Beugungsdiagramm wie $\text{KCu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.1.6., S. 88, Nr. 6 im Anhang) handelt.

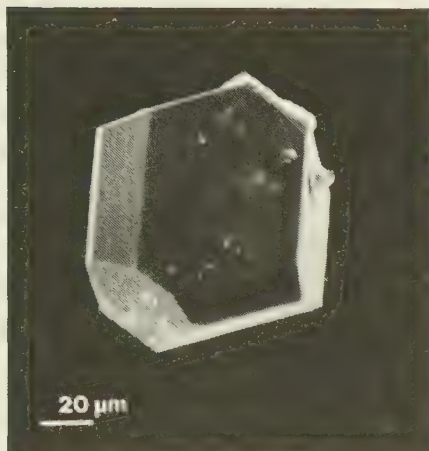


Abb. 41: REM-Aufnahme eines
Einkristalles von
 $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$, gezüchtet
in einem Natriumsilikat-Gel

Röntgenographische Strukturanalyse

Aus Einkristall-Filmaufnahmen wurde eine monokline Zelle in der Raumgruppe Cm, C2 oder C2/m bestimmt, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagramms der Verbindung (Nr. 7 im Anhang) erlaubt. Die wichtigsten Einkristalldaten, welche die Strukturaufklärung und -verfeinerung letztlich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe ermöglichten, sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen gelöst. Alle Atome ließen sich in ihren Lagen mit anisotropen Temperaturfaktoren [133] zu einer guten Konvergenz verfeinern (Tab. 24). Damit war auch die chemische Zusammensetzung der Verbindung abgeklärt.

Da in der Raumgruppe C2/m die Sauerstofflagen von OH^- und OH_2 zusammenfallen, konnte nicht zwischen ihnen unterschieden werden. Es ließ sich lediglich ein H-Atom lokalisieren, was wahrscheinlich durch eine Superposition von Protonenlagen aus OH^- und OH_2 zustande kommt. Sofern es sich hierbei nicht um die Folge einer inhärenten Fehlordnung (echte statistische Verteilung von OH^- und OH_2) handelt, sollten sich die Protonenlagen in der azentrischen Raumgruppe C2 vollständig verfeinern lassen. Darauf musste im Rahmen dieser Arbeit aber verzichtet werden.

Tab. 23: Einkristalldaten von $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{KCu}_2\text{Cr}_2\text{H}_3\text{O}_{10}$, $\text{MG}=433.19$
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: rotbraun, hex.Prismen, $0.09 \times 0.09 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, C2/m
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $16.2 < 2\theta < 49.8^\circ$)	: $a=9.231(2)$, $b=6.373(2)$, $c=7.826(2) \text{ \AA}$, $\beta=117.65(2)^\circ$, $V=407.8(4) \text{ \AA}^3$, $Z=2$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=3.527 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff. (MoK α)	: 416 e, $\mu=82.50 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: NONIUS-CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=80^\circ$, $+h, +k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 870 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur	: -
Sekundäre Extinktion	: $2.3(3) \cdot 10^{-6}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0002F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.043$, $wR=0.050$, $\Delta/\sigma < 0.01$, $NV=47$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=2.53 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106]

Tab. 24: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
K	0	1/2	0	1.27(3)
Cu	1/4	1/4	1/2	0.808(9)
Cr	0.4218(1)	1/2	0.2130(1)	0.70(1)
O(1)	0.3098(5)	1/2	0.3257(6)	1.25(7)
O(2)	0.3027(5)	1/2	-0.0153(6)	1.47(8)
O(3)	0.5399(3)	0.7123(5)	0.2380(4)	1.10(5)
O	0.1576(5)	0	0.5762(6)	1.09(7)
H	0.18(1)	0	0.69(1)	2.0

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} ist definiert als:

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 42) erkennt man, dass die Struktur aus oktaedrisch koordinierten Cu-Atomen aufgebaut ist, die über gemeinsame OH^- bzw. OH_2 sowie Chromatsauerstoffatome durch Kantenverknüpfung unendliche Ketten parallel zur b-Achse bilden, welche ihrerseits untereinander über CrO_4 -Tetraeder zu Schichten entlang der (001)-Ebene verknüpft sind; die Kaliumionen sind zwischen diesen Schichten angeordnet. Das Aufbauprinzip der Struktur entspricht dem Natrochalcit-Typ [171], in dem auch andere Salze der Zusammensetzung $\text{AME}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{XO}_4)_2$ mit $\text{A} = \text{Na}^+$, K^+ und $\text{Me} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} sowie $\text{X} = \text{Cr}^{6+}$, Se^{6+} , S^{6+} kristallisieren [172]. Auch für diese Verbindungen konnten, soweit sie strukturell untersucht wurden, die Lagen der Wasserstoffatome nicht abgeklärt werden. Für $\text{KCu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ kann man analog zu $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.1.6.) ein Schichtgitter annehmen.

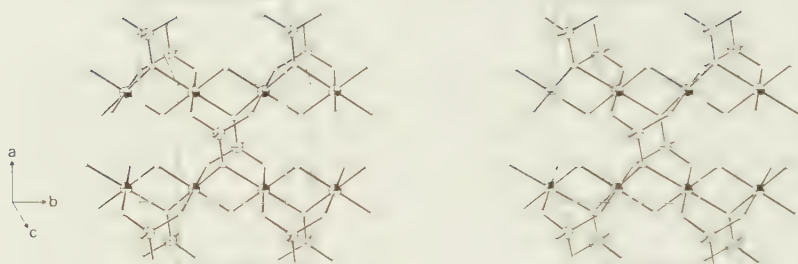


Abb. 42: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ ($\circ$:K, $\star$:Cu, $\triangle$:Cr)

Die Kupferatome besitzen eine $(4+2)$ -tetragonal elongierte oktaedrische Koordination, welche für das Jahn-Teller-Ion $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ geläufig ist (vgl. auch unter Zff. 5.1.1. - 5.1.6.), während die CrO_4^{2-} -Gruppen reguläre Tetraeder bilden (Abb. 42). Die wichtigsten interatomaren Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

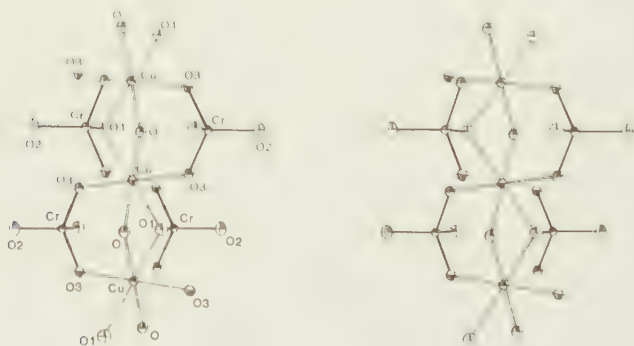


Abb. 43: Stereoskopische Darstellung eines Ausschnittes aus den ∞ -Ketten parallel $[010]$ in $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$
(Die Atome sind mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet)

Tab. 25: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$

Cu-O(1)	2.324(3) 2×	O(1)-Cu-O(1')	180.0
Cu-O(3)	1.941(2) 2×	O(1)-Cu-O(3)	92.4(1)
Cu-O	2.023(2) 2×	O(1)-Cu-O	96.9(1)
		O(3)-Cu-O(3')	180.0
		O(3)-Cu-O	89.2(1)
		O-Cu-O'	180.0
Cu-Cu'	3.187	Cu-O(1)-Cu'	86.6(1)
		Cu-O-Cu'	103.9(2)
Cr-O(1)	1.642(2)	O(1)-Cr-O(2)	108.7(2)
Cr-O(2)	1.605(3)	O(1)-Cr-O(3)	109.8(1)
Cr-O(3)	1.663(2) 2×	O(2)-Cr-O(3)	109.7(1)
		O(3)-Cr-O(3')	108.9(2)
		Cu-O(1)-Cr	134.1(1)
		Cu-O(3)-Cr	127.3(1)
K-O(1)	2.812(3) 2×	entsprechende Winkel: 55.5(1) bis 180.0	
K-O(2)	2.852(4) 2×		
K-O(3)	2.712(2) 4×		
O-H	0.85(7)	Cu-O-H	115(2)
O(2)...O	2.836(5)	O(2)...H-O	159(6)

Thermisches Verhalten

$\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ wurde thermoanalytisch im Temperaturbereich zwischen RT und 600°C untersucht. Die kombinierten TG·DTA-Messungen in Abbildung 44 illustrieren das thermische Verhalten kristalliner Proben in Stickstoffatmosphäre.

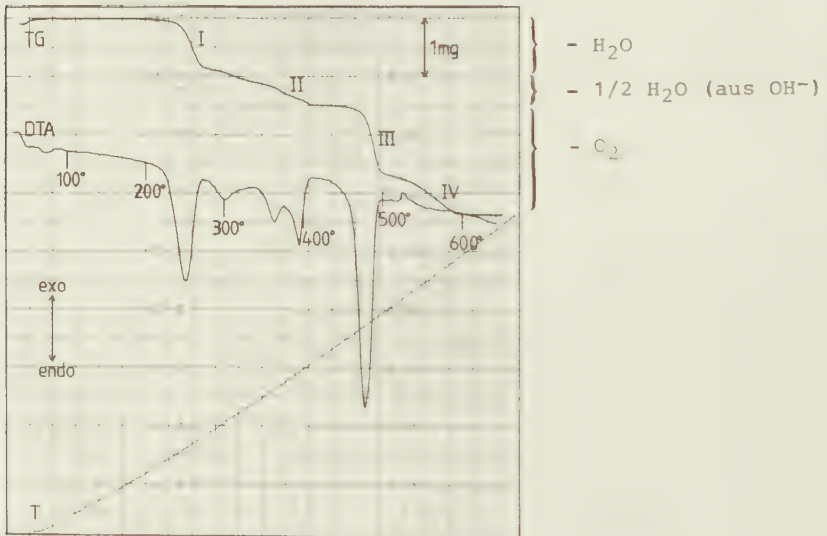
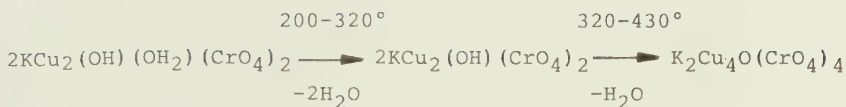


Abb. 44: TG/DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$
Einwaage: 24,5 mg, Heizrate: $10^\circ / \text{min}$
 N_2 -Atmosphäre (35 ml / min)

Die Zersetzung von $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ erfolgt in mehreren komplexen Stufen unter Abgabe von H_2O und O_2 . Nach dem beobachteten Gewichtsverlust lässt sich die Reaktion bis 430°C mit folgender Sequenz von Stufen beschreiben:



Röntgen-Heizaufnahmen mit der Guinier-Lenné-Kamera zeigten (Abb. 45), dass die postulierten Zwischenphasen beide in kristalliner Form entstehen. III, IV: Oberhalb 430°C findet die Zersetzung von $\text{K}_2\text{Cu}_4\text{O}(\text{CrO}_4)_4$ in zwei weiteren Stufen unter Abgabe von ca. zwei Mol Sauerstoff statt ($\hat{=}$ 1 Mol O_2 pro Formeleinheit $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$, vgl. Abb. 44). Bei Zersetzung an Luft wurde die Stufe IV nicht beobachtet. Unter den Zersetzungsprodukten in N_2 wurden pulverröntgenographisch CuO und kubisches CuCr_2O_4 identifiziert; eine weitere auftretende kristalline Phase liess sich keiner der bekannten K/Cu/Cr/O-haltigen Verbindungen zuordnen.

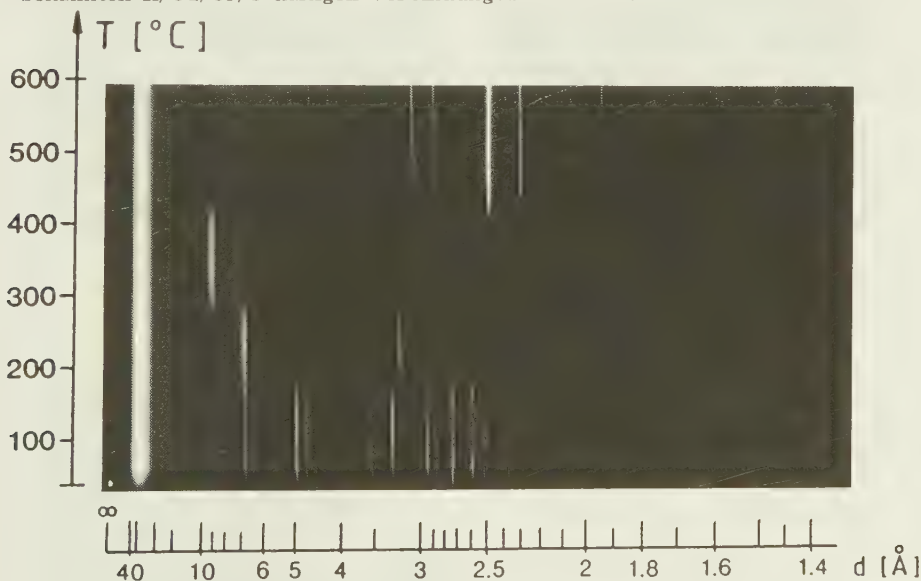


Abb. 45: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ in Funktion der Temperatur
 Heizrate: 35°/h, Atmosphäre: N_2 (50 ml/min)
 Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Bei morphologischen Untersuchungen an thermisch zersetzten Einkristallen von $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ (Abb. 46 und 47) wurde eine ausgeprägt poröse Struktur der Fläche $\{001\}$ festgestellt, während die übrigen Kristallflächen abgesehen von feinen, parallel verlaufenden Rissen weitgehend intakt bleiben. Daraus kann geschlossen werden, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte bevorzugt an der $\{001\}$ -Fläche aus dem Kristall entweichen.

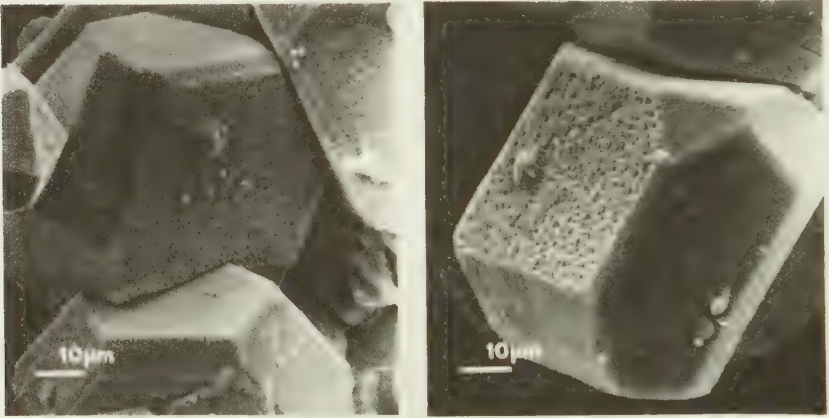


Abb. 46/47: REM-Aufnahmen teilweise zersetzter $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$ -Einkristalle ($10^\circ/\text{min}$ bis 350°C , N_2 -Atmosphäre)

5.1.8. $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$

Bischromato(VI)dihydroxobis(pyridin)trikupfer(II)

Einleitung

Durch Umsetzen von $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Wasser entsteht bei 60-80°C eine neue Phase mit der Zusammensetzung der Titelverbindung, die in der Literatur nicht beschrieben ist. Daher und auch angesichts des interessanten Cu:Cr-Verhältnisses von 3:2 wurde diese Substanz strukturell chemisch charakterisiert und thermoanalytisch untersucht.

Präparation

$\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ erhält man innerhalb weniger Stunden aus einer Suspension von frisch gefälltem $\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ (vgl. Zf. 5.1.2.) und H_2O durch Erhitzen auf 80°C unter ständigem Rühren in Form von sehr dünnen, gelb-braunen, unvollkommen ausgebildeten Plättchen. Stark miteinander verwachsene Kristalle von etwas besserer Qualität konnten aus dem gleichen Reaktionsgemisch durch langsames isothermes Eindampfen der Mutterlauge bei 40°C während einiger Tage gezüchtet werden (Abb. 48). Das isolierte Produkt wurde mit kaltem Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

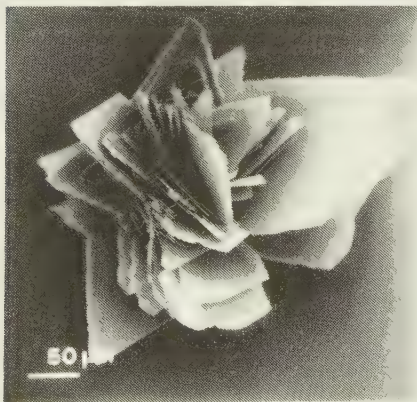


Abb. 48: REM-Aufnahme von kristallinem $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ mit dem charakteristischen Wachstumsverhalten aus wässriger Lösung

Röntgenographische Strukturanalyse

Aus einem Agglomerat stark verwachsener Kristalle wurde ein einkristallines Stück abgebrochen, das für die Strukturanalyse geeignet war. Einkristallaufnahmen ergaben in Übereinstimmung mit dem Pulverdiagramm (Nr. 8 im Anhang) eine triklin Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{1}$ oder $P1$.

Die Strukturaufklärung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen. Bis auf den Pyridinring liessen sich alle Atome ohne Schwierigkeiten lokalisieren und anisotrop verfeinern. Restelektronendichte in der Nähe des versuchsweise eingegebenen Pyridinringes und hohe Temperaturfaktoren der N- und C-Atome sowie unvernünftige Bindungsabstände bzw. -winkel innerhalb des Molekuls wiesen auf Fehlordnung hin. Bei genauer Betrachtung wurden zwei mögliche Lagen für den Pyridinring festgestellt. Durch Verfeinerung der Besetzungszahlen über eine gemeinsame Variable wurde eine statistische Verteilung auf die beiden Positionen im Verhältnis von 48:52 bestimmt. Bei praktisch gleichen Lagen des N- und para-ständigen C-Atomes in den beiden Orientierungen bilden die Ebenen der Ringe einen Diederwinkel von 120° .

Dennoch verliefen mehrere Versuche zur weiteren Verfeinerung der Struktur vorerst nicht völlig befriedigend. Die Möglichkeit einer Leberstruktur liess sich durch lang belichtete Weissenbergaufnahmen ausschliessen. Daher wurden für die zwei Lagen idealisierte Pyridinringe (Daten aus [173]) angepasst, die dann in den Least-Squares Berechnungen mit Besetzungswahrscheinlichkeit von je 50 % als starre Körper mitverfeinert wurden. Dadurch gelang es, die Struktur von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ mit einem strukturechemisch sinnvollen Modell zu einer guten Konvergenz und Übereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte zu verfeinern (vgl. Tab. 26 und 27 sowie [133]). Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

Tab. 26: Einkristalldaten von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}$, MG=614.843
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: gelbbraune Plättchen, $0.13 \times 0.14 \times 0.01 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: triklin, $P\bar{1}$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $22.0 < 2\theta < 44.0^\circ$)	: $a=5.378(1)$, $b=5.619(1)$, $c=13.569(2) \text{ \AA}$, $\alpha=93.32(1)$, $\beta=100.25(1)$, $\gamma=98.45(1)^\circ$ $V=397.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z=1$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=2.568 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff. (MoK α)	: 301 e, $\mu=53.18 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$, $\pm h, \pm k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 2026 mit $F_o^2 > 1\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (numerisch)	: -
Sekundäre Extinktion	: $3.6(5) \cdot 10^{-7}$
Gewichtungsschema	: $1.13/[\sigma^2(F)+0.00065F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.047$, $wR=0.051$, $\Delta/\sigma < 0.01$, $NV=156$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1.40$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-1.30 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SHELX-76 [107], SHELXTL[108]

Tab. 27: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} [Å]
Cu(1)	0.8185(1)	0.4846(1)	0.8997(1)	0.012(1)
Cu(2)	0.0000	0.0000	0.0000	0.013(1)
Cr	0.6215(2)	0.1517(2)	0.1526(1)	0.012(1)
O(1)	0.8906(6)	0.6684(6)	0.0353(3)	0.013(3)
O(2)	0.9075(7)	0.1534(6)	0.1165(3)	0.016(3)
O(3)	0.4852(7)	0.5869(7)	0.8742(3)	0.018(3)
O(4)	0.4137(8)	0.9246(7)	0.0961(3)	0.021(4)
O(5)	0.6618(8)	0.1327(8)	0.2714(3)	0.026(4)
N(1)	0.825(2)	0.397(2)	0.756(1)	0.018(10)
C(1)	0.859(2)	0.179(2)	0.719(1)	0.022(9)
C(2)	0.851(2)	0.122(2)	0.618(1)	0.033(12)
C(3)	0.804(2)	0.289(2)	0.551(1)	0.034(14)
C(4)	0.767(2)	0.510(2)	0.587(1)	0.033(11)
C(5)	0.781(2)	0.557(2)	0.689(5)	0.026(10)
N(1')	0.789(2)	0.366(2)	0.756(1)	0.010(9)
C(1')	0.576(2)	0.366(2)	0.690(1)	0.021(9)
C(2')	0.549(2)	0.293(2)	0.589(1)	0.030(11)
C(3')	0.750(2)	0.220(2)	0.553(1)	0.030(14)
C(4')	0.972(2)	0.221(2)	0.620(1)	0.035(13)
C(5')	0.986(2)	0.293(2)	0.720(1)	0.023(10)

Der äquivalente isotrope U-Wert ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

Aus der Darstellung der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 49) erkennt man, dass die Struktur aus zwei verschiedenen Arten von deformierten Oktaedern um Cu-Atome aufgebaut ist, die über gemeinsame Kanten komplexe Stränge entlang der b-Achse bilden. Diese Stränge sind durch CrO_4 -Tetraeder zu einem zweidimensionalen Netzwerk parallel zur a-b-Ebene, der Hauptebene der lamellenförmigen Kristalle, verbrückt.

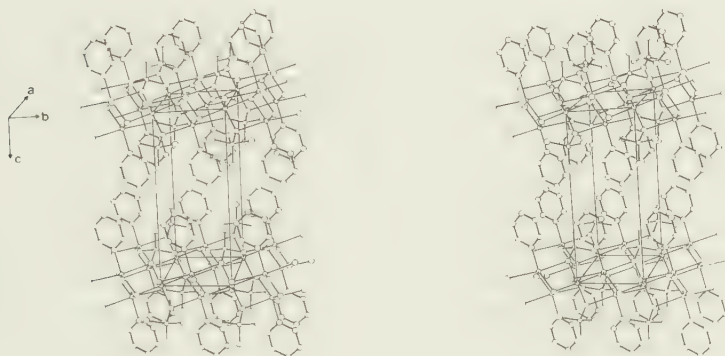


Abb. 49: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ (Uebersichtshalber wurde nur eine der zwei möglichen Lagen des Pyridinringes gezeichnet)

Zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse in $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ wird in Abbildung 50 ein Ausschnitt aus dem Gitter gezeigt. O(1) bindet gleichzeitig an drei Cu-Atome. Es ist anzunehmen, dass es das Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe ist, da alle anderen zur Chromatgruppe gehören.

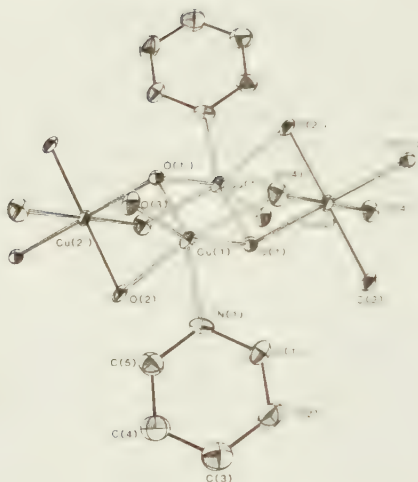


Abb. 50: Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes aus dem $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ -Gitter. (Die Atome sind mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet; wie bei Abb. 49 ist nur eine der zwei möglichen Pyridin-Lagen dargestellt)

Die Kupferatome besitzen eine $(4 + 2)$ -tetragonal elongierte oktaedrische Koordination, die für das Jahn-Teller-Ion $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ geläufig ist [135,136,137], während die CrO_4^{2-} -Gruppen reguläre Tetraeder bilden (Tab. 28).

Tab. 28: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$

$\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$	1.987(5)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1')$	81.1(2)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$	1.989(3)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$	92.5(1)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(1')$	2.002(3)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$	160.1(2)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$	2.376(3)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$	81.3(1)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$	1.941(4)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$	99.6(3)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$	2.459(4)	$\text{O}(1')-\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$	74.7(1)

		O(1')-Cu(1)-O(3)	89.0(2)
		O(1')-Cu(1)-O(4)	111.3(1)
		O(1')-Cu(1)-N(1)	161.0(3)
		O(2)-Cu(1)-O(3)	101.5(1)
		O(2)-Cu(1)-O(4)	170.3(1)
		O(2)-Cu(1)-N(1)	86.3(2)
		O(3)-Cu(1)-O(4)	86.5(1)
		O(3)-Cu(1)-N(1)	95.5(3)
		O(4)-Cu(1)-N(1)	87.5(2)
Cu(2)-O(1)	1.982(3) 2×	O(1)-Cu(2)-O(1')	180.0
Cu(2)-O(2)	1.934(4) 2×	O(1)-Cu(2)-O(2)	94.0(2)
Cu(2)-O(4)	2.478(4) 2×	O(1)-Cu(2)-O(2')	86.1(2)
		O(1)-Cu(2)-O(4)	80.9(1)
		O(1)-Cu(2)-O(4')	99.1(1)
		O(2)-Cu(2)-O(2')	180.0
Cu(1)-Cu(1')	3.034(1)	O(2)-Cu(2)-O(4)	93.1(1)
Cu(1)-Cu(2)	3.310(1)	O(2)-Cu(2)-O(4')	86.9(1)
Cu(1)-Cu(2')	3.071(1)	O(4)-Cu(2)-O(4')	180.0
Cr-O(2)	1.694(4)	O(2)-Cr-O(3)	109.0(2)
Cr-O(3)	1.689(4)	O(2)-Cr-O(4)	111.1(2)
Cr-O(4)	1.621(4)	O(2)-Cr-O(5)	108.5(2)
Cr-O(5)	1.600(4)	O(3)-Cr-O(4)	110.0(2)
		O(3)-Cr-O(5)	109.1(2)
		O(4)-Cr-O(5)	109.2(2)
N(1)-C(1)	1.34(1)	C(1)-N(1)-C(5)	115.5(6)
N(1)-C(5)	1.35(1)	N(1)-C(1)-C(2)	123.5(7)
C(1)-C(2)	1.37(1)	C(1)-C(2)-C(3)	119.8(7)
C(2)-C(3)	1.37(1)	C(2)-C(3)-C(4)	117.7(6)
C(3)-C(4)	1.37(1)	C(3)-C(4)-C(5)	119.6(7)
C(4)-C(5)	1.37(1)	N(1)-C(5)-C(4)	123.9(8)

Thermisches Verhalten

$\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ wurde thermoanalytisch im Temperaturbereich zwischen RT und 550°C unter N_2 - und Luftatmosphäre untersucht. Die TG/MS-Kurven in Abbildung 51 illustrieren das thermische Verhalten mikrokristalliner Proben in Stickstoffatmosphäre.

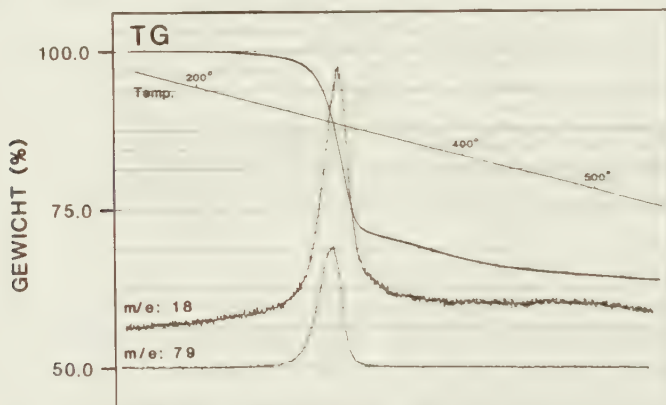
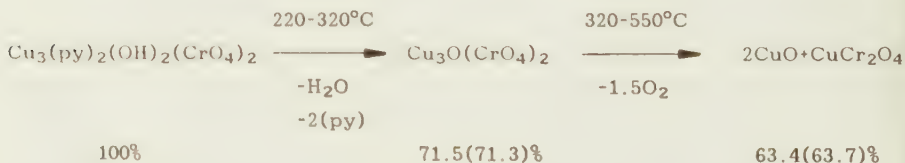


Abb. 51: TG/MS-Kurven der Zersetzung von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ unter N_2 -Atmosphäre (30 ml / min)

Einwaage: 3.17 mg, Heizrate: $10^\circ / \text{min}$

Die Zersetzung erfolgt in zwei Stufen unter Abgabe von Pyridin, H_2O und O_2 . Nach dem beobachteten Gewichtsverlust lässt sich die Reaktion folgendermassen beschreiben:



(Die Gewichtsprozent in Klammern entsprechen den theoretisch berechneten Werten)

Beim Aufheizen von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ in Luftatmosphäre (Abb. 52) wurde beobachtet, dass die zweite Stufe der Zersetzung besser aufgelöst und das Zwischenprodukt $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ über einen grösseren Temperaturbereich von ca. 300 bis 350°C stabil ist. Im Uebrigen liess sich aber thermogravimetrisch keine wesentliche Beeinflussung des Reaktionsablaufs durch die Art der Gasatmosphäre erkennen.

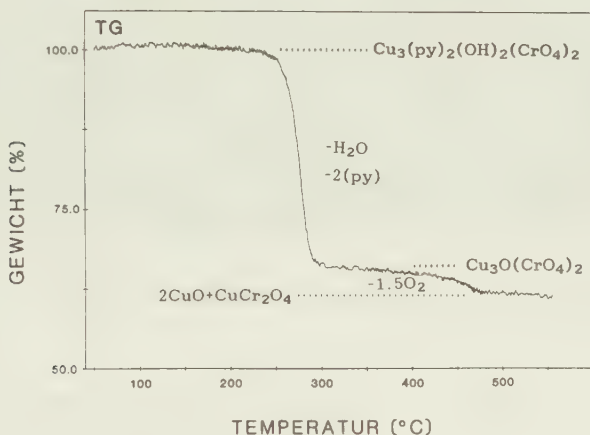


Abb. 52: Thermogravimetrische Kurve der Zersetzung von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ unter Luftatmosphäre (30 ml / min)
Einwaage: 0.60 mg, Heizrate: 5° / min

Anhand von Guinier-Lenné-Heizaufnahmen wurde pulverröntgenographisch festgestellt, dass durch thermische Zersetzung von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ in N_2 praktisch röntgenamorphes $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ entsteht, während in Luft ab ca. 330°C diese Verbindung als kristalline Phase entsteht, die bei Temperaturen > 400°C zu CuO und kubischem CuCr_2O_4 weiterzersetzt wird (Abb. 53).

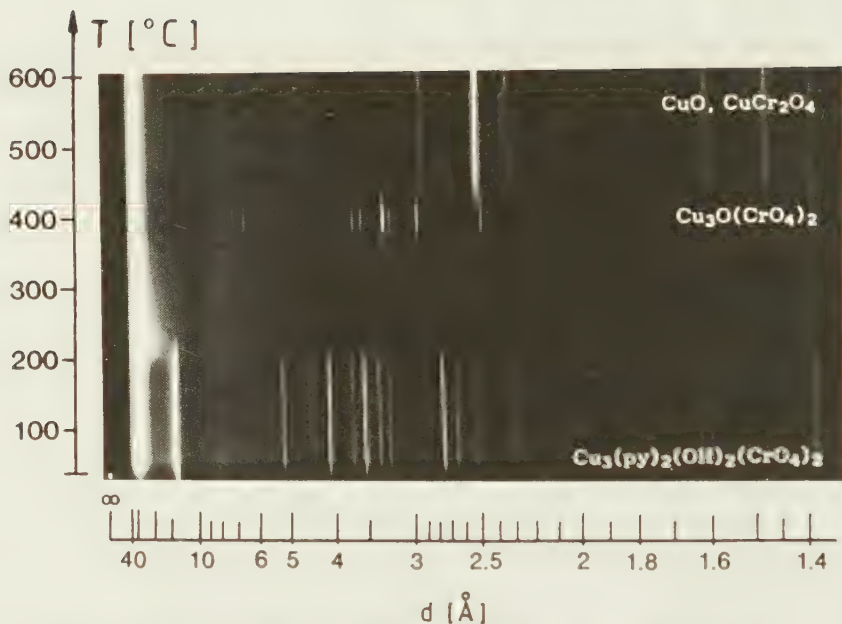


Abb. 53: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ in Funktion der Temperatur
 Heizrate: 35°/h, Atmosphäre: Luft (50 ml / min)
 Präparation auf Pt-Netz, CuK α -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Morphologische Untersuchungen zeigten, dass $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ -Kristalle bei der thermischen Zersetzung explosionsartig zerspringen, wobei gemäss elektronenmikroskopischen Aufnahmen schichtartige Fragmente bestehen bleiben. Dieses Verhalten hängt vermutlich mit der besonderen Anordnung der voluminösen Pyridin-Liganden in Schichten $\{001\}$ zusammen. Ihr Austritt bewirkt den Zusammenbruch des Kristallgitters, was zu röntgenamorphen Produkten führt. Erst bei höheren Temperaturen findet eine Rekonstruktion des Gitters statt, d.h. es entsteht kristallines $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$.

Zur besseren Charakterisierung des in der Literatur nicht bekannten, kristallinen $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ wurde eine grössere Menge davon durch isotherme

Behandlung von $\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ bei 350°C im Ofen an Luft hergestellt. Der Aufheizvorgang muss dabei sehr langsam erfolgen, weil sonst die Reaktion explosionsartig abläuft und röntgenamorphe Produkte gebildet werden.

Das Beugungsdiagramm von $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (Abb. 54) liess sich durch das VISSER-Programm [116] mit einer orthorhombischen Zelle einwandfrei indizieren. Aufgrund der Stöchiometrie und der Gitterkonstanten kann angenommen werden, dass $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ bzw. $\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_9$ isotyp zu $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ [174] ist:

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$: $a=7.659$, $b=14.613$, $c=6.875$ Å, $Z=4$, $\text{Pna}2_1$

$\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_9$: $a=7.418$, $b=14.322$, $c=6.663$ Å, $Z=4$, -

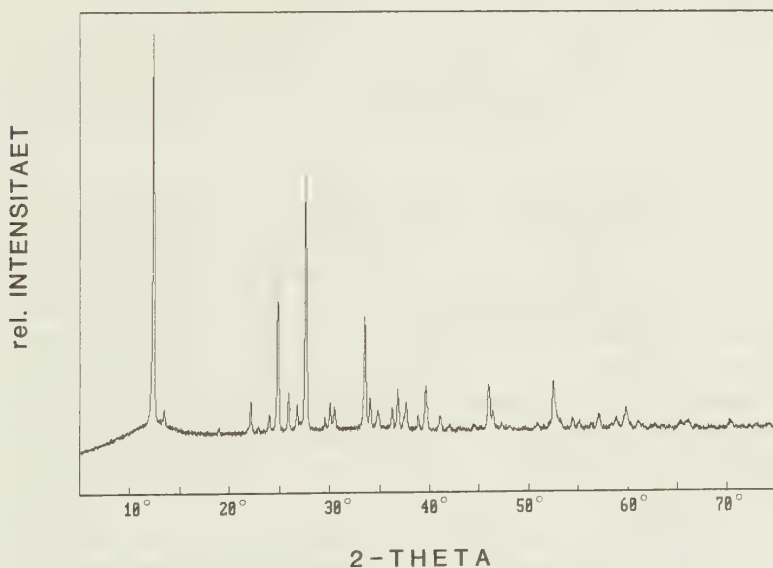


Abb. 54: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$, gemessen in Reflexion mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

5.1.9. $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$

Chromato(VI)dihydroxotetrammindikupfer(II)

Einleitung

Aus wässrigen Kupferchromatlösungen erhält man durch Umsetzen mit Ammoniak im allgemeinen die Verbindung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Zf. 5.1.5.). Bei geeigneter Wahl der Herstellungsbedingungen entsteht jedoch aus dem gleichen Reaktionsgemisch eine Phase mit der Zusammensetzung " $2\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ " [154]. Da diese Formel den tatsächlichen Aufbau sicher nicht korrekt wiedergibt, erschien es sinnvoll, diese Verbindung strukturellchemisch zu untersuchen und auch ihr thermisches Verhalten zu studieren.

Präparation

Die Herstellung von " $2\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", oder wie sich später herausstellte von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, erfolgte nach einer leicht modifizierten Vorschrift von Hartford [126]. Eine Suspension von 14.3 g $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ und 4.4 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 40 ml H_2O wurde unter ständigem Rühren bis zur vollständigen Auflösung mit 50 ml konzentrierter wässriger NH_3 -Lösung umgesetzt. Aus dieser Lösung kristallisierte nach einigen Tagen bei Raumtemperatur die gewünschte Verbindung in Form von tiefgrünen, verzwilligten Prismen mit pseudo-oktaedrischem Habitus (Abb. 55). Nach einigen Wochen wurden aus der Mutterlauge etwas besser ausgebildete, eher tafelige Kristalle (Abb. 56) der gleichen Zusammensetzung erhalten, die aber auch verzwilligt waren. Das isolierte Produkt wurde mit ammoniakalischem Ethanol, reinem Ethanol und Ether gewaschen und anschliessend in verschlossenen Gefässen im Kühlschrank aufbewahrt. An feuchter Luft reagieren die Kristalle unter Bildung einer hellbraunen, röntgenamorphen Substanz.

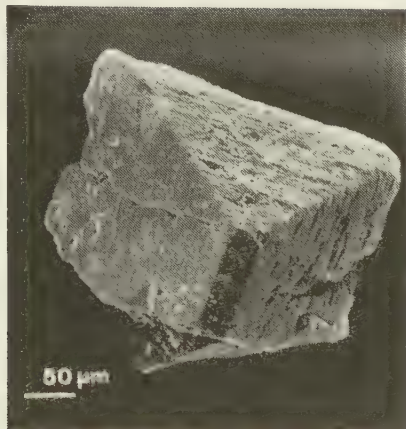


Abb. 55

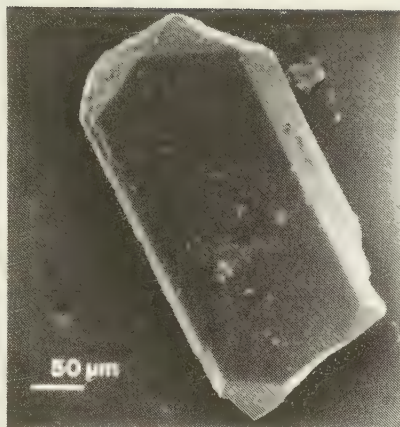


Abb. 56

REM-Aufnahmen von verzwilligten $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ -Kristallen:

Abb. 55: Frisches Kristallisat

Abb. 56: Nach mehreren Wochen auskristallisiert

Röntgenographische Strukturanalyse

Für die Strukturanalyse konnte aus einem Zwilling ein einkristalliner Teil abgebrochen werden, der in eine Glaskapillare (0.3 mm Durchmesser) unter NH_3 -Atmosphäre eingeschmolzen wurde. Precession- und Weissenberg-Einkristallaufnahmen ergaben eine monokline Zelle in der Raumgruppe $\text{C}2/c$ oder Cc , die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 9 im Anhang) erlaubte.

Die Strukturaufklärung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe durch Patterson- sowie Differenzfouriersynthesen. Alle Atome einschliesslich der Wasserstoffatome wurden lokalisiert und ihre Koordinaten (Tab. 30) zu einer guten Konvergenz und Uebereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte [133] verfeinert (Tab. 29).

Tab. 29: Einkristalldaten von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{Cu}_2\text{CrH}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$, MG=345.21
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: tiefgrün, tafelig, $0.28 \times 0.41 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, C2/c
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $40.5 < 2\theta < 49.3^\circ$)	: $a=9.959(2)$, $b=10.324(2)$, $c=10.068(1)\text{Å}$, $\beta=116.15(1)^\circ$, $V=929.2(5)\text{Å}^3$, $Z=4$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=2.467 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff.(MoK α)	: 688 e, $\mu=56.84 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ Å}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=70^\circ$, $+h, +k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1667 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (empirisch)	: rel. Transmissionskoeff.: 0.86-1.00
Sekundäre Extinktion	: $4.48(7) \cdot 10^{-6}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0016F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.020$, $wR=0.030$, $\Delta/\sigma < 0.01$, NV=89
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.58 \text{ eÅ}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106]

Tab. 30: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} bzw. B für $Cu_2(NH_3)_4(OH)_2CrO_4$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}, B [Å^2]$
Cu	0.38350(1)	0.01239(2)	0.55876(1)	1.133(2)
Cr	0.000	-0.04660(3)	0.250	1.155(4)
O	0.47704(9)	-0.11627(9)	0.48434(8)	1.51(1)
O(1)	0.1518(1)	0.0432(1)	0.3312(1)	1.88(2)
O(2)	-0.0137(1)	-0.1413(1)	0.3763(1)	2.68(2)
N(1)	0.3200(1)	0.1563(1)	0.6528(1)	1.51(2)
N(2)	0.2877(1)	-0.1204(1)	0.6337(1)	1.64(2)
H	0.487(2)	-0.183(2)	0.520(2)	2.2(4)
H(11)	0.227(2)	0.157(2)	0.623(2)	2.0(4)
H(12)	0.360(2)	0.153(2)	0.740(2)	2.8(4)
H(13)	0.160(2)	0.268(2)	0.354(2)	2.9(5)
H(21)	0.203(3)	-0.131(3)	0.560(2)	4.2(6)
H(22)	0.273(2)	0.084(2)	0.206(2)	3.2(5)
H(23)	0.344(2)	0.192(3)	0.165(2)	3.4(5)

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} für die Nichtwasserstoffatome ist definiert als: $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$.

Die H-Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 57) erkennt man, dass die Kupferatome quadratisch pyramidal koordiniert sind. Ueber gemeinsame Kanten verknüpfte quadratische Pyramiden bilden dimere Einheiten, die in der (a-c)-Ebene über CrO_4^{2-} -Gruppen zu parallel verlaufenden, unendlichen Ketten verbrückt sind. Diese Ketten sind untereinander durch Wasserstoffbrücken verbunden.



Abb. 57: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$

Bei genauer Betrachtung lässt sich zeigen (Abb. 58), dass die Basisflächen der oben erwähnten, dimeren Einheiten aus kantenverknüpften quadratischen Pyramiden weitgehend in der gleichen Ebene liegen und nahezu planare $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Einheiten bilden. Die Pyramidenspitzen, welche aus jeweils einem Chromatsauerstoff bestehen, weisen in entgegengesetzte Richtungen, bedingt durch das Symmetriezentrum auf der gemeinsamen OH-OH-Kante.

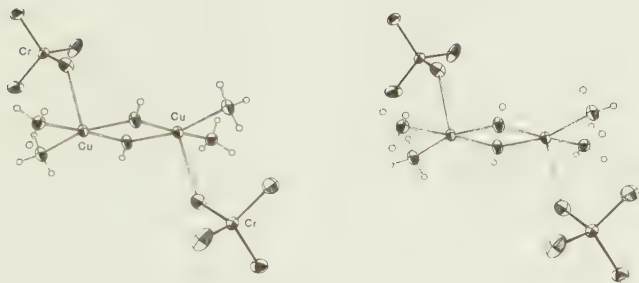


Abb. 58: Stereoskopische Darstellung eines Ausschnittes der Struktur von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$. Nahezu planare $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Baueinheiten, die durch CrO_4 -Gruppen zu Ketten verknüpft sind. (Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die gefundene $(4 + 1)$ -Koordination der Kupferatome ist für das Cu^{2+} -Ion (d^9) nicht ungewöhnlich [57,129], während die CrO_4^{2-} -Gruppen nahezu reguläre Tetraeder bilden. Die wichtigsten interatomaren Bindungsabstände und -winkel (inkl. Wasserstoffbrücken) sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

Tab. 31: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$

		O-Cu-O'	77.38(6)
Cu-N(1)	2.008(1)	O-Cu-O(1)	98.11(5)
Cu-N(2)	1.998(1)	O-Cu-N(1)	170.94(6)
Cu-O	1.952(1)	O-Cu-N(2)	93.78(6)
Cu-O'	1.949(1)	O'-Cu-O(1)	100.95(5)
Cu-O(1)	2.453(1)	O'-Cu-N(1)	95.82(6)
		O'-Cu-N(2)	165.27(6)
		O(1)-Cu-N(1)	89.00(5)
		O(1)-Cu-N(2)	91.87(6)
		N(1)-Cu-N(2)	91.58(6)
Cu-Cu'	3.045(1)	Cu-O-Cu'	102.62(6)
Cr-O(1)	1.650(1) 2×	O(1)-Cr-O(1')	111.7(1)
Cr-O(2)	1.657(1) 2×	O(1)-Cr-O(2)	108.59(7)
		O(1)-Cr-O(2')	110.12(7)
		O(2)-Cr-O(2')	107.7(1)
		Cu-O(1)-Cr	132.01(7)
O-H	0.76(3)	Cu-O-H	115(2)
		Cu'-O-H	130(2)
N-H	0.79(3) bis 0.90(4)	97(3) bis 115(3)	

Fortsetzung auf S. 119

Wasserstoffbrücken:

O...O(2)	2.813(2)	O-H...O(2)	177(3)
H...O(2)	2.05(3)		
N(1)...O	3.026(2)	N(1)-H(12)...O	173(3)
H(12)...O	2.24(3)		
N(2)...O(1)	2.965(2)	N(2)-H(22)...O(1)	156(3)
H(22)...O(1)	2.13(3)		
N(1)...O(2)	2.936(2)	N(1)-H(11)...O(2)	160(3)
H(11)...O(2)	2.13(3)		
N(2)...O(2)	2.986(2)	N(2)-H(21)...O(2)	176(4)
H(21)...O(2)	2.14(4)		

und weitere schwächere H-Brückenbindungen

mit O...N > 3.1 Å

Thermisches Verhalten

Kristalline Proben von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ wurden thermoanalytisch im Temperaturbereich zwischen RT und 600°C untersucht. Das thermische Verhalten unter Luftatmosphäre wird in Abbildung 59 illustriert:

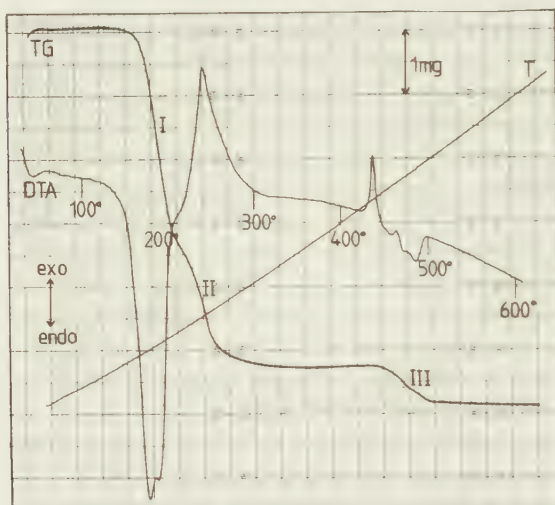
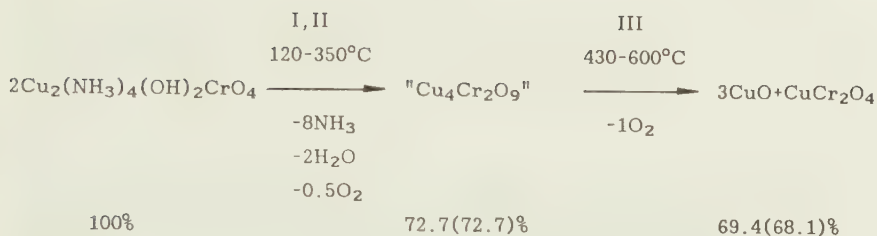


Abb. 59: TG/DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$
Einwaage: 18.3 mg, Heizrate: $10^\circ / \text{min}$
Luftatmosphäre (40 ml / min)

Durch Kombination TG/MS (Abb. 60) konnte während der Reaktion sowohl NH_3 als auch H_2O unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten nachgewiesen werden. Anhand des beobachteten Gewichtsverlustes beim Aufheizen lässt sich die Zersetzungsreaktion mit folgender Sequenz von Stufen beschreiben:



(Die Gewichtsprocente in Klammern entsprechen den theoretisch berechneten Werten)

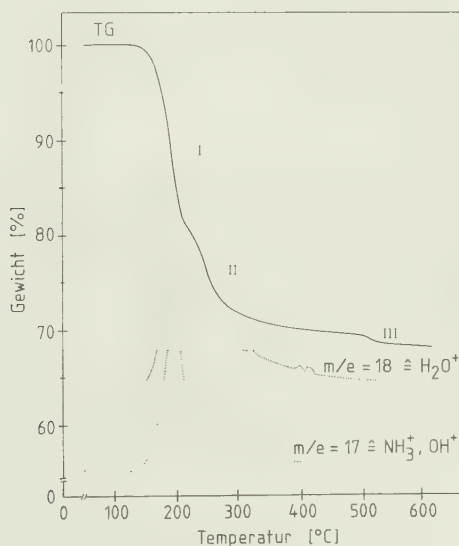


Abb. 60: TG/MS-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$. Ordinate der MS-Kurven: Arbiträre Skala
 Einwaage: 3.74 mg, Heizrate: $10^{\circ} / \text{min}$
 N_2 -Atmosphäre (30 ml / min)

Aus dem relativen Intensitätsverhältnis der MS-Kurven mit $m/e=18$ und 17 wird ersichtlich, dass H_2O bei beiden Stufen (I und II) freigesetzt wird,

NH_3 hingegen nur bei Stufe I. Thermogravimetrisch wurde kein Einfluss der Gasatmosphäre (Luft oder N_2) auf den Ablauf der Zersetzungsreaktion festgestellt.

Pulverröntgenographisch wurde in Funktion der Temperatur beobachtet (Abb. 61), dass bereits bei der ersten Stufe der Zersetzung röntgenamorphe Produkte entstehen, aus denen bei ca. 380°C eine kristalline Phase gebildet wird. Obgleich einige ihrer Beugungsreflexe den Phasen CuCrO_4 und $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (vgl. Zf. 5.1.8.) zugeordnet werden könnten, wird angenommen, dass dies lediglich auf einer Verwandtschaft der Kristallgitter beruht, und dass es sich dabei, wie anhand der TG-Kurve postuliert, um eine neue Phase der Zusammensetzung " $\text{Cu}_4\text{Cr}_2\text{O}_9$ " handelt. Diese Phase zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Abgabe von O_2 zu CuO und kubischem CuCr_2O_4 , beide in mikrokristalliner Form.

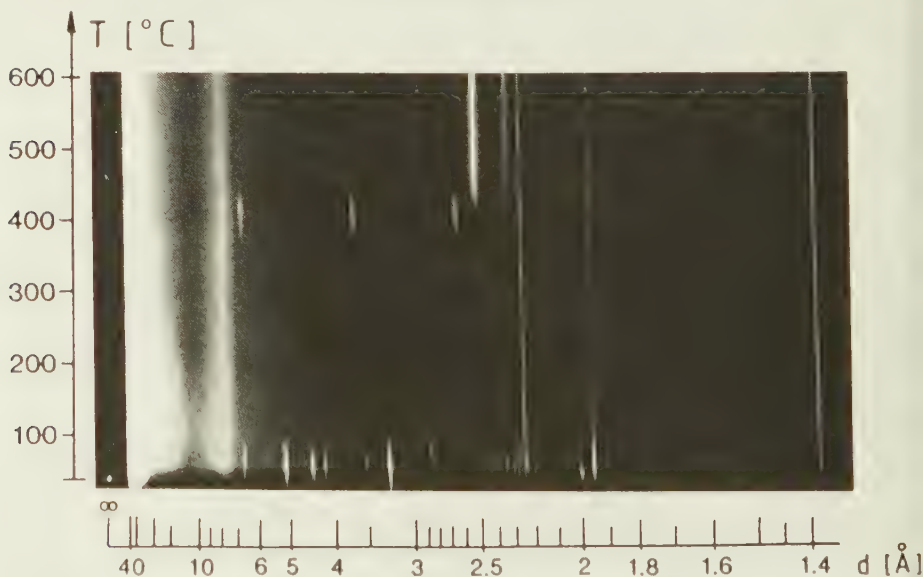


Abb. 61: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ in Funktion der Temperatur
 Heizrate: $35^\circ/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (50 ml / min)
 Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Morphologische Untersuchungen an thermisch zersetzten $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ -Einkristallen lassen eine Vorzugsorientierung der Diffusion der gasförmigen Zersetzungsprodukte aus dem Kristall erkennen, die sich in Form von parallel verlaufenden Rissen entlang der (100)-Ebenen des Eduktgitters äussert (Abb. 62-65).

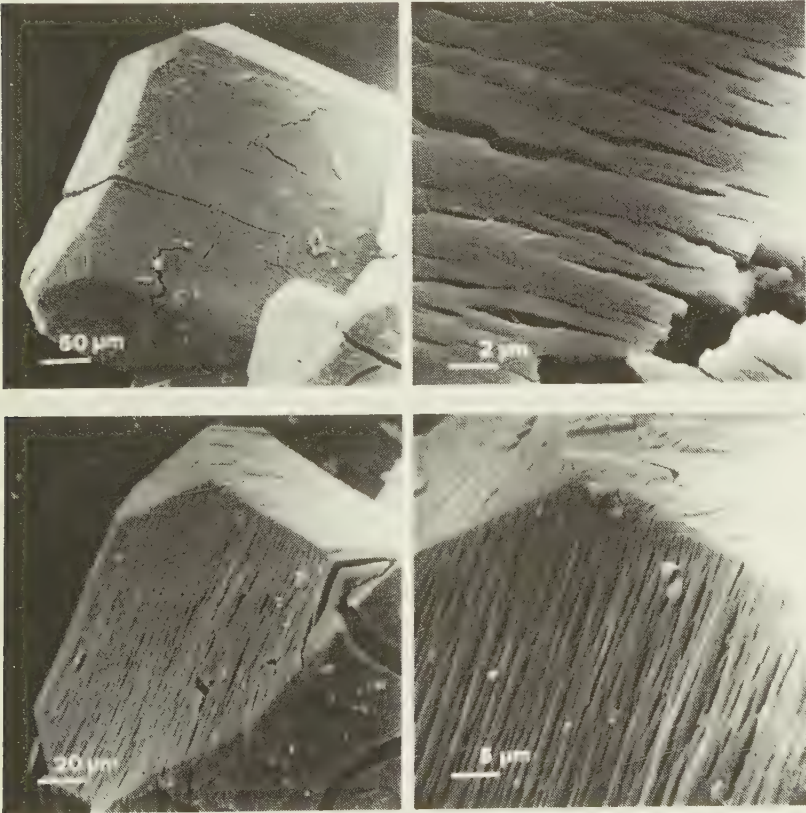


Abb. 62-65: REM-Aufnahmen von thermisch bis 600°C zu CuO und CuCr_2O_4 zersetzten $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$ -Einkristallen (10° / min, N_2 -Atmosphäre)

5.2. Zink / Chrom - Verbindungen

5.2.1. " $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ "

Ammoniumzink(II)chromat(VI)hydroxid

Einleitung

Aus wässrigen Lösungen mehrerer Zinksalze fällt bei Zugabe von Ammoniumchromatlösung ein Hydroxidsalz aus, das in der Literatur [175] mit den empirischen Formeln " $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ " oder " $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCrO}_4$ " beschrieben wird. Durch thermische Behandlung sind daraus katalytisch aktive Zersetzungsprodukte erhältlich, die als Katalysatoren bei der Hochdrucksynthese von Methanol aus CO/H_2 -Gemischen verwendet werden (vgl. Kap. 3, S. 23).

Angesichts der technischen Bedeutung des Systems wurde versucht, die Verbindung " $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ " strukturellchemisch zu charakterisieren und ihr thermisches Verhalten zu studieren. Damit bot sich auch die Möglichkeit, interessante vergleichende Beziehungen zum analogen $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.1.6.) aufzustellen.

Präparation

Durch Umsetzen äquimolarer Mengen von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in wässriger Lösung entsteht ein feinteiliger, orangegelber mikrokristalliner Niederschlag, der die Stöchiometrie von $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ($\text{Zn}:\text{Cr}=1$) aufweist. Das isolierte Produkt wird kurz mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet (Abb. 66). Besser ausgebildete Kristalle der gleichen Zusammensetzung wachsen durch langsames Abkühlen einer heissen, wässrigen Ammoniumchromatlösung (1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit CrO_3 versetzt bis $\text{pH} \approx 6.9$), die in der Siedehitze mit ZnO gesättigt wurde (Abb. 67). Bei Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sich die hexagonal geformten Kristalle als mehrfach verzwilligt. Aus frisch gefälltem

$\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ und 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung gelang es letztlich, hydrothermal bei 200°C grössere Kristalle (Abb. 68) zu züchten, aus denen trotz starker Verzwillingung ein einkristallines, für die Strukturanalyse geeignetes Stück abgebrochen werden konnte.



Abb. 66

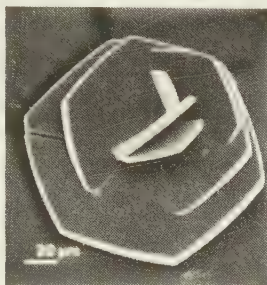


Abb. 67

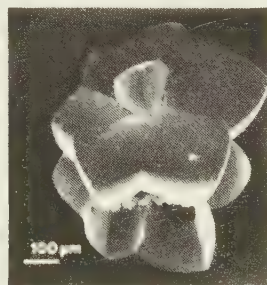


Abb. 68

REM-Aufnahmen von stark verwachsenen, verzwilligten " $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ "-Kristallen (siehe Text)

Röntgenographische Strukturanalyse

Aus Einkristallaufnahmen mittels Precession- und Weissenberg-Kameras wurde eine trigonale Zelle in den Raumgruppen $R\bar{3}m$ bzw. $R3m$ bestimmt, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 10 im Anhang) erlaubt. Eine analoge Zelle und Symmetrie wird in [176] für eine Phase der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_4\text{O}(\text{CrO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ postuliert. Nach den beobachteten systematischen Auslöschungen kämen noch weitere Raumgruppen in Frage, die aber aufgrund von strukturellen Überlegungen ausgeschlossen werden konnten.

Zur Strukturanalyse wurde am Vierkreis-Diffraktometer ein Intensitätsdatensatz bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Aufklärung der Struktur erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Patterson- sowie

Differenzfouriersynthesen. Die kristallographischen Lagen der lokalisierten Schweratome (9e und 6c) implizieren bei voller Besetzung ein Zn:Cr-Atomverhältnis von 9:6. Daher muss angenommen werden, dass die Lage 9e mit statistisch verteilten Zinkatomen nur unvollständig besetzt ist, d.h. es liegt wahrscheinlich eine nichtstöchiometrische Phase vor. Um den Gehalt an Zn und Cr genau zu bestimmen, wurden an verschiedenen Kristallen aus der gleichen Probe Elementaranalysen mit der Mikrosonde (SEMQ, Ames Research Laboratory) durchgeführt, die übereinstimmend ein Verhältnis von Zn:Cr = 4.5:6 lieferten, was auf eine Besetzung der Zinklagen zu nur 50 % hinweist. Dies erlaubte, die Struktur mit einem chemisch sinnvollen Modell und der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$ zu einer guten Konvergenz zu verfeinern.

Die Lagen der Wasserstoffatome liessen sich auch aus einem bei -140°C gemessenen Datensatz nicht bestimmen. Im folgenden werden nur die Ergebnisse der Verfeinerung mit den qualitativ besseren Tieftemperaturdaten beschrieben. Die wichtigsten Strukturdaten sind in den Tabellen 32 und 33 zusammengestellt (vgl. auch unter [133]).

Tab. 32: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$ bei -140°C

Atom	A ¹⁾	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Zn	0.1250	1/2	0	1/2	0.019(1)
Cr	0.1667	0	0	0.4104(4)	0.021(1)
O	0.1667	1/3	-1/3	0.4610(1)	0.025(1)
O(1)	0.5000	0.1514(2)	-0.1514(2)	0.5636(1)	0.030(1)
O(2)	0.1667	0.0268(10)	-0.0268(10)	0.3359(2)	0.039(3)
N	0.0833	0	0	0	0.023(1)

Der äquivalente isotrope U-Wert ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

¹⁾ A ist die Besetzungszahl

Für das zunächst auf die dreizählige Achse gelegte O(2) (6c-Lage) musste eine statistische Fehlordnung angenommen werden. Dies folgte aus seinen relativ hohen, bei Raum- und Tieftemperatur etwa gleichen Temperaturfaktoren sowie der Restelektronendichte in seiner Umgebung (vgl. Abb. 69). Es wurde daher in der Lage 18h mit statistischer Besetzung zu 1/3 befriedigend verfeinert.

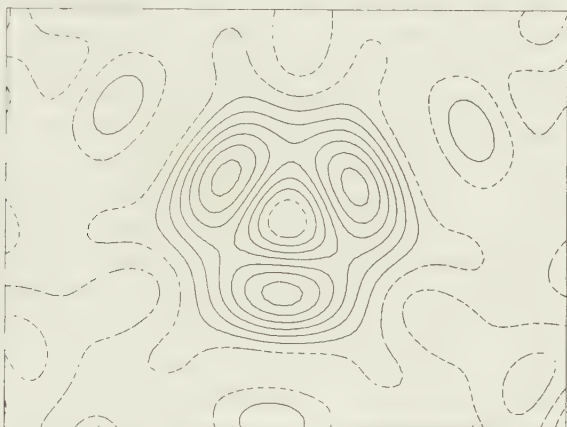


Abb. 69: Differenzelektronendichtekarte senkrecht zur dreizähligen Achse in der Höhe von O(2)

Tab. 33: Einkristalldaten von $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$ bei -140°C

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{Zn}_4\text{ }_5\text{Cr}_6\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_{30}$, $\text{MG}=1152.33$
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: orangegelb, unregelmäss., $0.17 \times 0.17 \times 0.18 \text{ mm}$
Kristallsystem, Raumgruppe	: trigonal, $R\bar{3}m$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 96 Refl. mit $42.1 < 2\theta < 56.8^\circ$)	: $a=b=5.984(1)$, $c=21.718(3)\text{Å}$, $V=673.5(3)\text{Å}^3$, $Z=1$
Dichte (bei 20°C)	: $d_{\text{obs}}=2.94$, $d_{\text{calc}}=2.841 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff. (MoK α)	: 564 e, $\mu=64.2 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Nicolet R3, $\lambda=0.7107 \text{ Å}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=80^\circ$, $+h, +k, +l$, -140°C
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 500 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (numerisch)	: -
Sekundäre Extinktion	: -
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0005F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.040$, $wR=0.045$, $\Delta/\sigma < 0.01$, $NV=25$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1.13$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=1.17 \text{ e Å}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106] : SHELXTL [108]

Die Kristallstruktur ist aus Schichten kantenverknüpfter ZnO_6 -Oktaeder aufgebaut, die jeweils zwischen zwei Schichten von CrO_4 -Tetraedern eingebettet sind. Pro Chromation gehören drei Sauerstoffatome den Oktaedern und Tetraedern gemeinsam an. Ferner nehmen an den Oktaederschichten weitere Sauerstoffatome teil, bei denen nicht entschieden werden kann, ob sie von Hydroxidionen oder Wassermolekeln stammen. Die Schichten werden durch Ammoniumionen zusammengehalten (Abb. 69 und 70). Eigentlich würde eine solche Packung ein $\text{Zn}:\text{Cr}$ Verhältnis von 9:6 erlauben; tatsächlich wurde aber (s. oben) ein Verhältnis von 4.5:6 gefunden. Daher können die Zinkpositionen im vorliegenden Fall nur zu 50 % besetzt sein. Selbst bei tiefer Temperatur sind pro Formeleinheit nur drei NH_4^+ -Ionen lokalisierbar. Aus Gründen der Elektroneutralität müssen daher anstelle von OH^- -Ionen Wassermolekeln angenommen werden. Bei vollständig besetzten Zinklagen wäre es unwahrscheinlich, dass ein gleichzeitig an drei Zinkatome gebundenes OH^- -Ion noch ein Proton aufnimmt. Infolge der nur teilweise besetzten Zinkpositionen ist aber H_2O anstelle von OH^- durchaus möglich.



Abb. 69: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$ bei -140°C

Die bei frisch gefällten Proben beobachtete Zusammensetzung mit $\text{Zn}:\text{Cr}=1$ lässt sich mit diesem Modell ebenfalls problemlos erklären, umso mehr als in der Zwischenschicht noch Platz für weitere NH_4^+ -Ionen verfügbar ist: $(\text{NH}_4)_6\text{Zn}_6(\text{OH})_6(\text{CrO}_4)_6 \rightarrow \text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (vgl. auch unter Zf. 5.1.6., S. 88, Strukturbeschreibung des isotypen $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{CrO}_4$).

Ähnliches, nichtstöchiometrisches Verhalten wurde auch bei der analogen isostrukturellen Molybdatverbindung festgestellt, die mit der Formel $(\text{NH}_4)_{2-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ beschrieben wird [177]. Bei beiden Strukturen konnte die Rolle der H-Atome nicht abgeklärt werden. Die Annahme von H_3O^+ -Ionen in diesem Strukturtyp ist unwahrscheinlich.

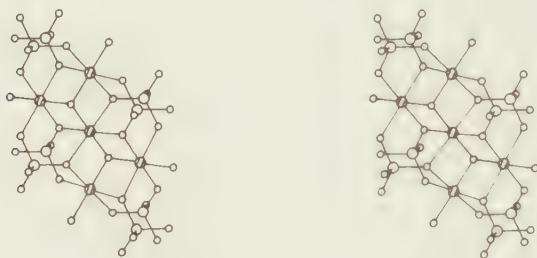


Abb. 70: Stereoskopische Darstellung entlang der c-Achse eines Ausschnittes der Schichtstruktur in $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$

In der verfeinerten Struktur von $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$ liegen die Zinkatome auf Lagen mit $2/m$ Symmetrie und besitzen eine $(2+4)$ -tetragonal gestauchte, oktaedrische Koordination, während die Chromatome, auf Lagen mit $3m$ Symmetrie, reguläre CrO_4 -Tetraeder bilden. Die berechneten Bindungsabstände und -winkel (Tab. 34) in den beiden Koordinationspolyedern liegen im Rahmen der aus der Literatur erwarteten Werte [57].

Tab. 34: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $(\text{NH}_4)_3\text{Zn}_{4.5}(\text{OH}_2)_6(\text{CrO}_4)_6$ bei -140°C ¹⁾

Zn-O	1.924(1) 2×	O-Zn-O'	180.0
Zn-O(1)	2.279(2) 4×	O-Zn-O(1)	87.6(1)
		O-Zn-O(1')	92.4(1)
		O(1)-Zn-O(1')	180.0
		O(1)-Zn-O(1'')	91.6(1)
		O(1')-Zn-O(1'')	88.4(1)
Zn-Zn'	2.992	Zn-O-Zn'	102.1(1)
		Zn-O(1)-Zn'	82.1(1)
Cr-O(1)	1.667(1) 3×	O(1)-Cr-O(1')	109.2(1)
Cr-O(2)	1.643(5)	O(1)-Cr-O(2)	109.6(2)
		Zn-O(1)-Cr	128.8(1)

mögliche Wasserstoffbrücken zwischen:

N...O(1)	2.927(2) 6×
O...O(1)	2.919(2)
O...O(2)	2.828(5)

¹⁾ Für das statistisch fehlgeordnete Atom O(2) wurde eine mittlere Position angenommen.

Thermisches Verhalten

An frisch gefällten, mikrokristallinen Proben der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ wurden thermoanalytische Untersuchungen zwischen RT und 600°C durchgeführt. Die kombinierten TG/DTA-Messungen in Abbildung 71 illustrieren das thermische Verhalten in Luftatmosphäre.

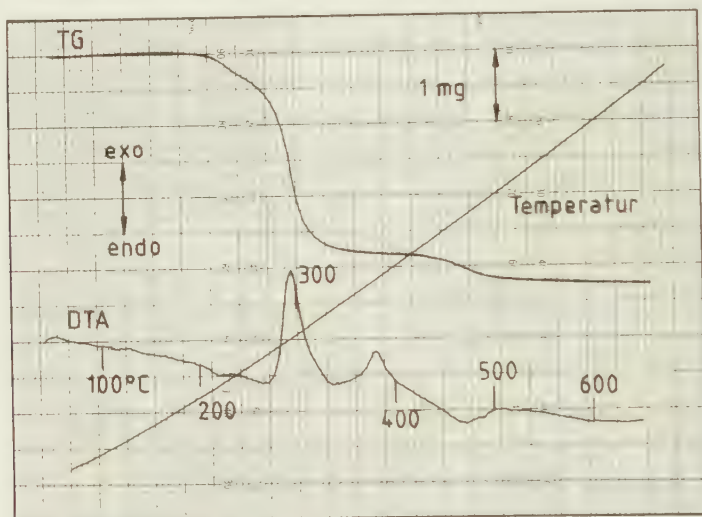


Abb. 71: TG/DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$
 Einwaage: 14,40 mg, Heizrate: $10^\circ / \text{min}$
 Luftatmosphäre (40 ml / min)

Die Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ verläuft ähnlich wie bei der analogen Kupferverbindung (Zf. 5.1.6.). Sie beginnt oberhalb 200°C mit einer exothermen Stufe unter Bildung einer kristallinen Phase, deren Beugungsdiagramm (Abb. 72) sich keiner bekannten Sauerstoffverbindung von Zink und Chrom zuordnen liess; es konnte lediglich eine Verwandtschaft zum Beugungsdiagramm von $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (Zf. 5.1.8.) festgestellt werden. Bei ca. 380°C entsteht aus dieser Phase ohne Gewichtsverlust kristallines ZnCrO_4 (JCPDS: 19-1456), das bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ zu kristallinem ZnO und ZnCr_2O_4 (JCPDS: 5-664 resp. 22-1107) zersetzt wird [148].

Aufgrund des beobachteten Gewichtsverlustes von 22.8 % für den gesamten Prozess – theoretisch wären 27.3 % zu erwarten – muss angenommen werden, dass bei der Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ bis 600°C neben den festgestellten Phasen ZnO und ZnCr_2O_4 noch mindestens ein weiteres, röntgenamorphes Produkt vorhanden ist.

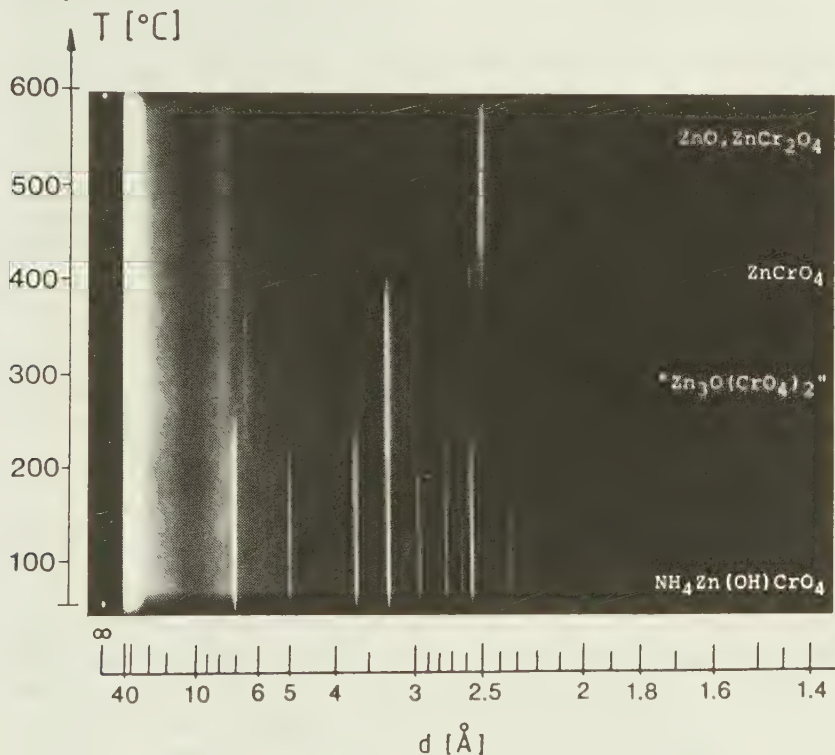


Abb. 72: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des Verhaltens von $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ in Funktion der Temperatur
 Heizrate: $30^\circ/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (statisch)
 Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

5.2.2. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Tetramminzink(II)chromat(VI)-hydrat

Einleitung

Die meisten Zinksalze lösen sich in wässriger ammoniakalischer Lösung unter Bildung von verschiedenen Amminkomplexen, die im allgemeinen in hydratisierter Form auskristallisieren [158,175]. In der älteren Literatur [178] wird eine Phase der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, welche aus einer Lösung von basischem Zinkchromat in wässriger NH_3 -Lösung durch Umsetzen mit Ethanol ausgefällt wird. Ueber diese Verbindung, bzw. über deren wasserfreie Form sind nur wenige infrarotspektroskopische Daten bekannt, die auf eine strukturelle Verwandtschaft mit einer Gruppe von Tetramminmetallchalkogenometallaten mit kubischer Symmetrie, wie z.B. $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{ReO}_4)_2$, hinweisen [155]. Da für das Zinkatom tetraedrische Symmetrie wahrscheinlich ist, lässt sich ein anderer struktureller Aufbau als in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ (Zf. 5.1.5.) erwarten, der sich auch im thermischen Verhalten äussern sollte.

Präparation

Zur Darstellung der Verbindung wurde frisch gefälltes $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.2.1.) unter Erwärmen in verdünnter wässriger Ammoniak/Ethanol-Lösung aufgelöst. Die Reaktionslösung wurde kontrolliert abgekühlt und anschliessend im Kühlschrank bei ca. 5°C stehengelassen. Nach einigen Stunden bis Tagen bildeten sich leuchtend-gelbe Kristalle von kubischer oder tetragonal-prismatischer Form (Abb. 73). Das isolierte Produkt wurde mit kalter Ammoniak/Ethanol-Lösung gewaschen und anschliessend unter der gleichen Lösung im Kühlschrank aufbewahrt. Wie sich später herausstellte, haben auf diese Weise gezüchtete Kristalle die Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

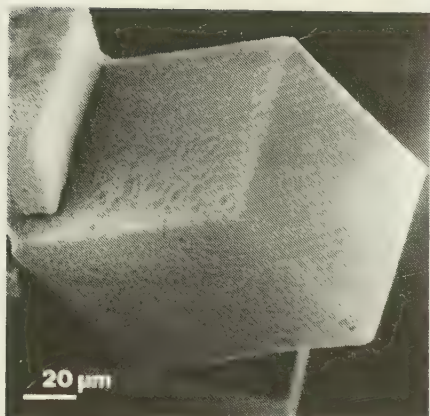


Abb. 73: REM-Aufnahme von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen, gezüchtet aus wässriger Lösung bei ca. 5°C

An Luft zerfallen die Kristalle innerhalb kurzer Zeit unter Bildung eines gelben Pulvers, das pulverröntgenographisch als $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.2.1.) identifiziert werden konnte.

Röntgenographische Strukturanalyse

Um eine Zersetzung zu vermeiden, wurde ein zur Strukturanalyse geeigneter Kristall unter Ammoniakatmosphäre in eine Glaskapillare (0.3 mm Durchmesser) eingeschmolzen. Precession- und Weissenberg-Einkristallaufnahmen ergaben in Übereinstimmung mit dem Pulverdiagramm (Nr. 11 im Anhang) eine kubische Zelle in den Raumgruppen $F\bar{4}3m$ bzw. $F23$. Weitere Raumgruppen mit den gleichen Auslöschungsbedingungen konnten aufgrund von strukturellen Ueberlegungen ausgeschlossen werden.

Die Strukturaufklärung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen. Obwohl anhand von thermogravimetrischen Untersuchungen sowie aus der Dichtebestimmung eindeutig zwei Moleküle H_2O pro Formeleinheit zu erwarten wären, konnte röntgenographisch nur ein H_2O lokalisiert werden. Auch dieses liess sich nur mit einem relativ hohen Temperaturfaktor verfeinern, was aber bei nichtkoordinierten Wassermolekülen oft beobachtet wird. Wasserstoffatome wurden keine lokalisiert. Alle restlichen Atome konnten in ihren Lagen mit anisotropen

Temperaturfaktoren zu einer guten Konvergenz und Uebereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte [133] verfeinert werden (Tab. 35 und 36).

Tab. 35: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ für $x=1$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Zn	0	0	0	2.010(7)
Cr	1/2	1/2	1/2	1.771(9)
N	0.1146(5)	0.1146(5)	0.1146(5)	3.52(4)
O	0.4085(5)	0.4085(5)	0.4085(5)	6.00(5)
O _w	3/4	3/4	3/4	14.6(5)

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} ist wie folgt definiert:

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 74) erkennt man, dass eine typische Salzstruktur vorliegt, die aus isolierten tetraedrisch koordinierten $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - und $[\text{CrO}_4]^{2-}$ -Ionen aufgebaut ist. Es kann angenommen werden, dass sie über Wasserstoffbrücken verknüpft sind (min. Abstand N...O = 2.985 Å). Zwischen jeweils acht solcher Einheiten gibt es zwei Arten von Zwischenräumen, von denen der eine bei 1/4, 1/4, 1/4, der andere bei 3/4, 3/4, 3/4 liegt. Infolge der Ausrichtung der Ecken der tetraedrischen Komplexionen ist jener bei 1/4, 1/4, 1/4 zu klein für eine Wasserstoffmolekel, während der andere sogar deren zwei aufnehmen könnte. Die Differenzelektronendichtefunktion, unter Berücksichtigung nur der Komplexionen, zeigt jedoch eindeutig nur ein ausgeprägtes Maximum genau bei 3/4, 3/4, 3/4. Daher wurde in dieser Position das O-Atom einer Wassermolekel verfeinert. Der grosse Abstand von 4.156(4) Å zum nächsten Atom erklärt zwanglos den hohen Temperaturfaktor.

Tab. 36: Einkristalldaten von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ für $x=1$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{ZnCrH}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$, $\text{MG}=267.51$
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: gelb, tetrag.Prismen, $0.08 \times 0.08 \times 0.37 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: kubisch, $F\bar{4}3m$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $30.5 < 2\theta < 34.7^\circ$)	: $a=10.093(2) \text{ \AA}$, $V=1028.2(6) \text{ \AA}^3$, $Z=4$
Dichte ¹⁾	: $d_{\text{obs}}=1.84$, $d_{\text{calc}}=1.728 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff. (MoK α)	: 544 e, $\mu=34.18 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=80^\circ$, $+h, +k, +l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 124 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (numerisch)	: Transmissionskoeff.: 0.352-0.772
Sekundäre Extinktion	: $2.5(1) \cdot 10^{-5}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0016F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.037$, $wR=0.060$, $\Delta/\sigma < 0.01$, $NV=11$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.66 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106]

¹⁾ $d_{\text{calc}}=1.845 \text{ g cm}^{-3}$ für $x=2$

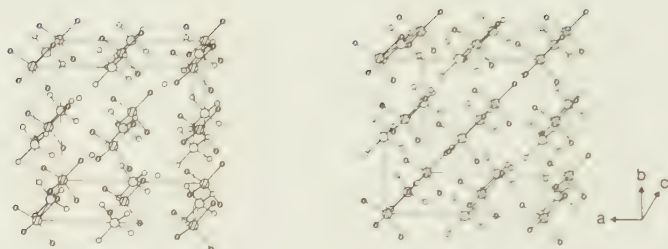


Abb. 74: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\circ$: Zn, $\bullet$: N)

Wegen der hohen Symmetrie ($\bar{4}3m$) ihrer Lagen haben sowohl die Zink- als auch die Chromatome ideale tetraedrische Umgebung (Abb. 75).

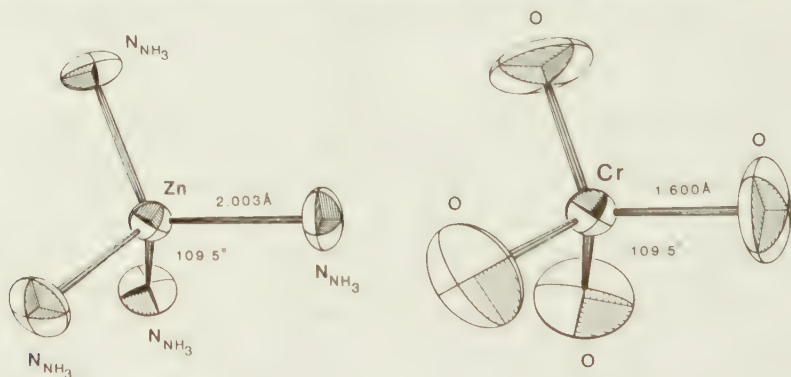


Abb. 75: Perspektivische Darstellung der $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - und CrO_4^{2-} -Einheiten in $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Die Atome sind mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet)

Thermisches Verhalten

Da $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an feuchter Luft rasch zu $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ reagiert, wurden für die thermoanalytischen Untersuchungen einkristalline Proben verwendet, die erst kurz vor der Messung isoliert und nur kurz zwischen Filterpapier getrocknet worden waren. Deren thermisches Verhalten bis 600°C wird in Abbildung 76 illustriert.

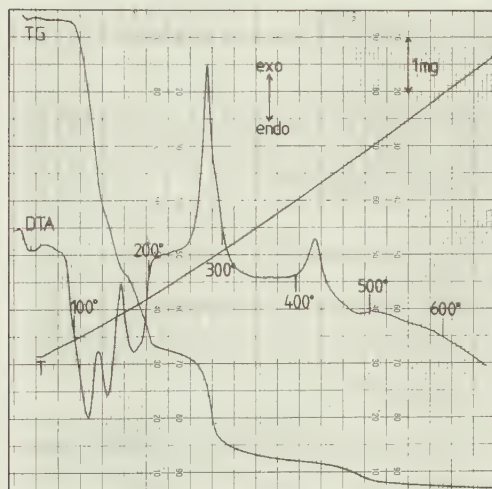
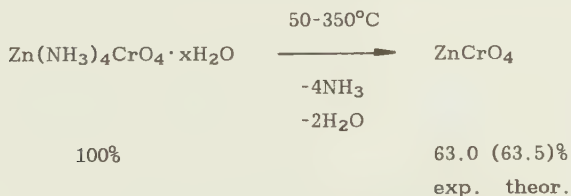


Abb. 76: TG/DTA-Kurven
der thermischen Zersetzung
von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Einwaage: 21.60 mg
Heizrate: $10^\circ / \text{min}$
Luftatmosphäre (35 ml/min)

Die Zersetzung erfolgt in mehreren komplexen Stufen unter Abgabe von NH_3 , H_2O und O_2 . Nach dem beobachteten Gewichtsverlust bis 300°C lässt sich die Reaktion folgendermassen beschreiben:



Bei ca. 425°C findet eine exotherme Phasenumwandlung statt, die vermutlich auf Rekonstruktion des Kristallgitters von ZnCrO_4 zurückzuführen ist, da sie praktisch ohne Gewichtsverlust abläuft. Oberhalb dieser Temperatur werden unter Sauerstoffabgabe ZnO und ZnCr_2O_4 gebildet.

Durch thermische Zersetzung mikrokristalliner Proben in der Guinier-Lenné-Kamera wurde pulverröntgenographisch schon vor Beginn der Zersetzung die Umwandlung des Eduktes in kristallines $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ beobachtet. Das thermische Verhalten dieser topochemisch entstandenen Phase wird in Abb. 77 illustriert (vgl. auch Abb. 72 unter Zf. 5.2.1.).

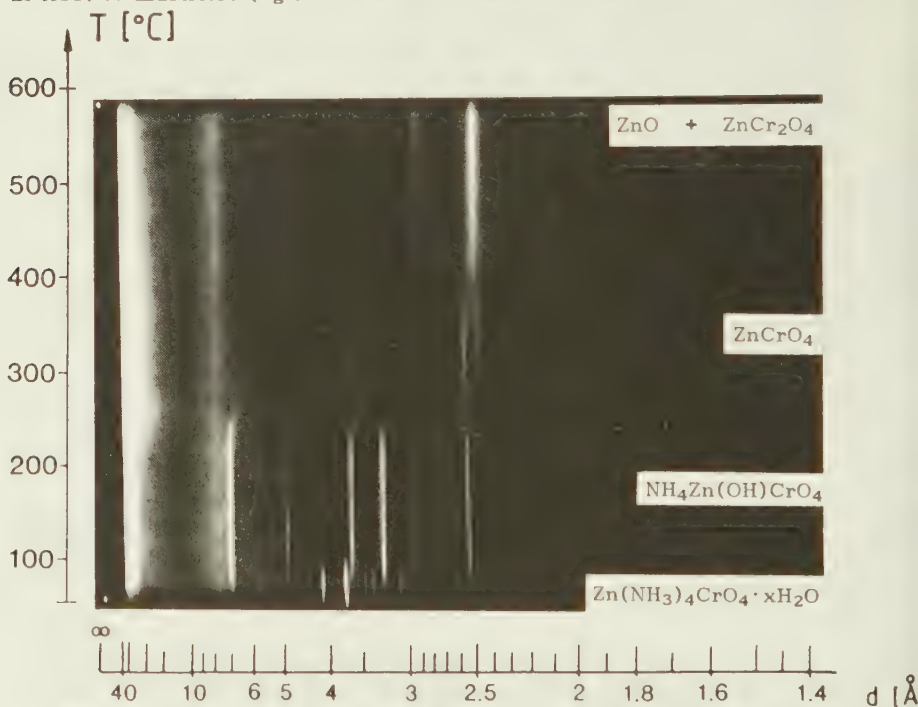


Abb 77: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme des thermischen Verhaltens von $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (entstanden auf topochemischem Wege aus $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

Heizrate: $30^{\circ}/\text{h}$, Atmosphäre: Luft (statisch)

Präparation auf Pt-Netz, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Guinier-Lenné-Kamera)

Anhand von morpholgischen Untersuchungen an thermisch zersetzten Einkristallen (Abb. 78/79) konnten hochgradige Pseudomorphosen nach dem Edukt beobachtet werden.

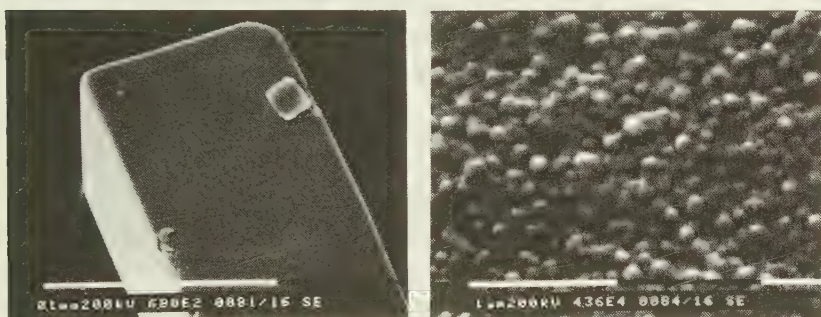


Abb. 78/79: REM-Aufnahmen eines bis 600°C zu $\text{ZnO} + \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ zersetzten Einkristalles von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Heizrate 10°C / min, Luftatmosphäre)

Die Zahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit liess sich nicht mit letzter Sicherheit abklären. Während die Röntgenstrukturanalyse für $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x=1$ ergibt, folgt sowohl aus den thermogravimetrischen Untersuchungen als auch aus der Dichtebestimmung $x=2$.

5.2.3. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$

Triamminzink(II)chromat(VI)

Einleitung

Nach einer älteren Arbeit [179] soll durch Sättigen von festem ZnCrO_4 mit gasförmigem NH_3 bei Zimmertemperatur eine Phase der Zusammensetzung $\text{ZnCrO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ gebildet werden. Durch Erhitzen zerfällt sie oberhalb 55°C zum Tetrammin- und anschliessend zum Triammin-Komplex, der dann bis 150°C beständig ist.

In eigenen Versuchen gelang es, aus wässriger ammoniakalischer Lösung bei erhöhter Temperatur Einkristalle von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ zu züchten, die im Rahmen dieser Arbeit strukturechemisch und thermoanalytisch untersucht wurden.

Präparation

Die Herstellung der Verbindung erfolgte aus $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Zf. 5.2.2.) in einer wässrigen NH_3 -DMSO-Lösung durch thermische Konvektion an einem Aluminiumblock bei 45°C . Nach einigen Tagen thermischer Behandlung wachsen auf diese Weise orangegelbe Kristalle von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ (Abb. 80). Das isolierte Produkt wurde mit kalter, verdünnter Ammoniak-Lösung gewaschen und unter dieser Lösung im Kühlschrank bei 5°C aufbewahrt. An feuchter Luft reagieren die Kristalle unter Bildung von mikrokristallinem $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Zf. 5.2.1.).

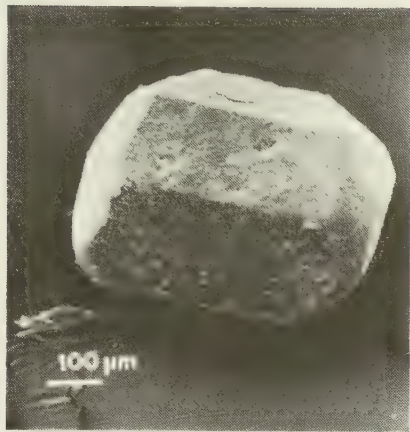


Abb. 80: REM-Aufnahme eines
 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ -Einkristalles

Röntgenographische Strukturanalyse

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden ein geeigneter Einkristall in eine Glaskapillare (0.5 mm Durchmesser) unter Ammoniakatmosphäre eingeschmolzen. Filmaufnahmen mittels Precession- und Weissenberg-Kameras ergaben eine orthorhombische Elementarzelle in den Raumgruppen Pnma bzw. $\text{Pna}2_1$, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 12 im Anhang) erlaubt.

Die Strukturaufklärung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen. Alle Atome einschliesslich der Wasserstoffatome wurden lokalisiert und ihre Koordinaten (Tab. 37) zu einer guten Konvergenz und Uebereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte [133] verfeinert (Tab. 38).

Tab. 37: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} bzw. B für $Zn(NH_3)_3CrO_4$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}, B [Å^2]$
Zn	0.25836(2)	1/4	0.73000(4)	1.429(4)
Cr	0.96828(3)	1/4	0.16129(5)	1.190(5)
O(1)	0.3649(2)	1/4	0.5112(3)	3.02(4)
O(2)	0.4487(2)	0.0950(2)	0.2079(2)	2.50(2)
O(3)	0.1079(2)	1/4	0.0818(3)	3.03(4)
N(1)	0.2025(1)	0.5495(2)	0.3623(2)	1.89(2)
N(2)	0.0793(2)	1/4	0.6580(3)	1.65(3)
H(11)	0.324(3)	0.064(4)	0.967(3)	4.0
H(12)	0.760(3)	0.016(4)	0.124(6)	4.0
H(13)	0.369(3)	-0.002(4)	0.800(3)	4.0
H(21)	0.042(5)	1/4	0.753(6)	4.0
H(22)	0.543(2)	0.316(3)	0.869(4)	4.0

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} der Nichtwasserstoffatome ist definiert als: $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

Tab. 38: Einkristalldaten von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{ZnCrH}_9\text{N}_3\text{O}_4$, $\text{MG}=232.46$
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: orangegelb, prismat., $0.30 \times 0.34 \times 0.37 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: orthorhombisch, Pnma
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $22.8 < 2\theta < 55.2^\circ$)	: $a=10.868(2)$, $b=8.550(1)$, $c=7.175(1) \text{ \AA}$, $V=666.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z=4$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=2.316 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff.($\text{MoK}\alpha$)	: 464 e, $\mu=52.37 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=80^\circ$, $+h, \pm k, +l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1414 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (empirisch)	: rel. Transmissionskoeff.: 0.81-1.00
Sekundäre Extinktion	: $4.32(6) \cdot 10^{-6}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0016F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.028$, $wR=0.042$, $\Delta/\sigma < 0.05$, $\text{NV}=64$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.64 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106]

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 81) erkennt man, dass die Struktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ aus isolierten $[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]$ -Einheiten (zwei über eine gemeinsame Ecke O(1) verknüpfte Tetraeder, Abb. 82) aufgebaut ist, die über Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.

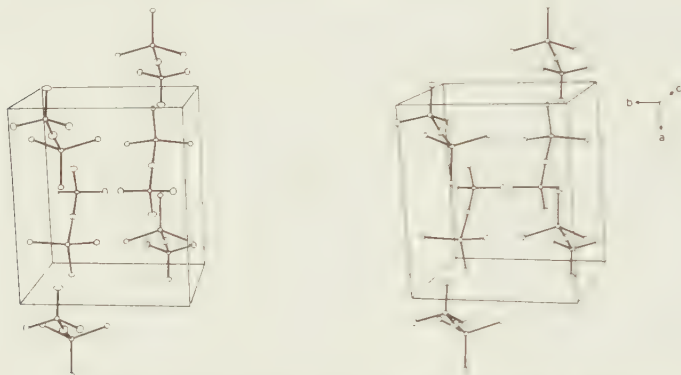


Abb. 81: Stereoskopische Darstellung der Struktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$

Im Gegensatz zum Tetraeder um das Chromatom ist dasjenige um das Zinkatom leicht verzerrt (Abb. 82, Tab. 39).

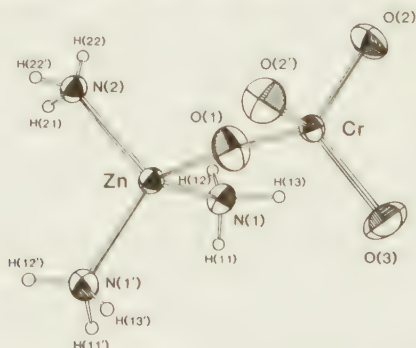


Abb. 82: Perspektivische Darstellung der $[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]$ -Struktureinheit in $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ (Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tab. 39: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$

Zn-O(1)	1.951(2)	O(1)-Zn-N(1)	104.8(1)
Zn-N(1)	2.005(2) 2×	O(1)-Zn-N(2)	111.5(1)
Zn-N(2)	2.014(2)	N(1)-Zn-N(1')	117.5(1)
		N(1)-Zn-N(2)	109.1(1)
Cr-O(1)	1.672(2)	O(1)-Cr-O(2)	109.7(1)
Cr-O(2)	1.638(1) 2×	O(1)-Cr-O(3)	111.6(1)
Cr-O(3)	1.622(2)	O(2)-Cr-O(2')	108.0(1)
		O(2)-Cr-O(3)	108.9(1)
		Zn-O(1)-Cr	174.2(2)
N-H	0.72(4) bis 1.00(4)	87(4) bis 110(3)	

Wasserstoffbrücken:

N(1)...O(2)	3.000(2)	N(1)-H(11)...O(2)	163(3)
H(11)...O(2)	2.21(3)		
N(1)...O(2)	3.149(2)	N(1)-H(12)...O(2)	137(4)
H(12)...O(2)	2.47(4)		
N(1)...O(2)	3.064(2)	N(1)-H(13)...O(2)	154(3)
H(13)...O(2)	2.13(4)		
N(2)...O(3)	3.056(4)	N(2)-H(21)...O(3)	132(6)
H(21)...O(3)	2.47(5)		
N(2)...O(2)	2.987(2)	N(2)-H(22)...O(2)	133(3)
H(22)...O(2)	2.45(3)		

und weitere schwache H-Brücken mit $\text{N}\dots\text{O} > 3.2 \text{ Å}$

Thermisches Verhalten

Da $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ wie auch $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Zf. 5.2.2.) an feuchter Luft zu $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$ reagiert, wurden für die thermoanalytischen Untersuchungen einkristalline Proben verwendet, die erst kurz vor der Messung isoliert und rasch zwischen Filterpapier getrocknet worden waren. Deren thermisches Verhalten bis 600°C wird in Abbildung 83 illustriert.

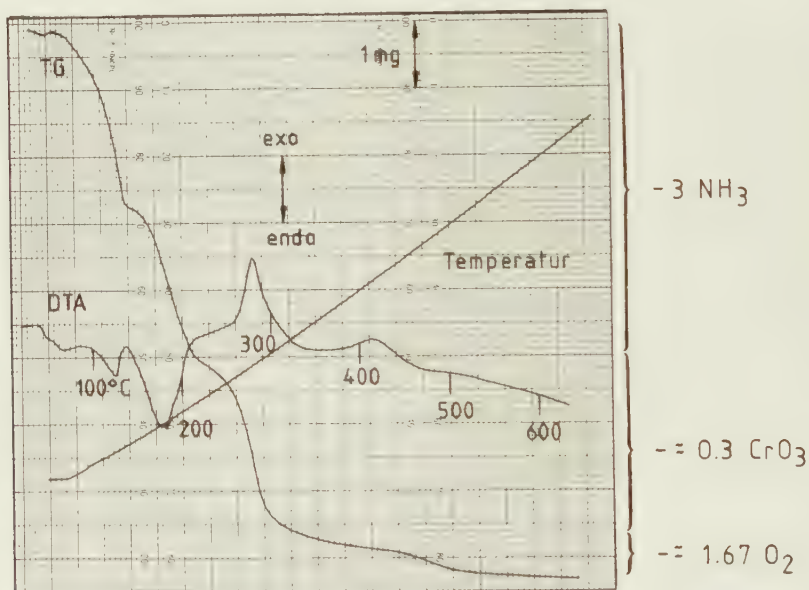


Abb. 83: TG/DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$
 Einwaage: 22.1 mg, Heizrate: $10^\circ/\text{min}$
 Luftatmosphäre (35 ml / min)

Die Zersetzung der Kristalle erfolgt in mehreren unvollkommen aufgelösten Stufen unter Abgabe von NH_3 , CrO_3 und O_2 . Pulverröntgenographisch konnte unter den Zersetzungsprodukten bei 600°C kristallines ZnO und ZnCr_2O_4 nachgewiesen werden.

Anhand von morphologischen Untersuchungen an thermisch zersetzten Einkristallen (Abb. 84/85) konnten hochgradige Pseudomorphosen nach dem Edukt beobachtet werden. Bei hoher Vergrößerung erkennt man eine stark poröse Anordnung zusammengesinterter Partikel, jedoch ohne Anhaltspunkte für eine kristallographische Vorzugsorientierung.

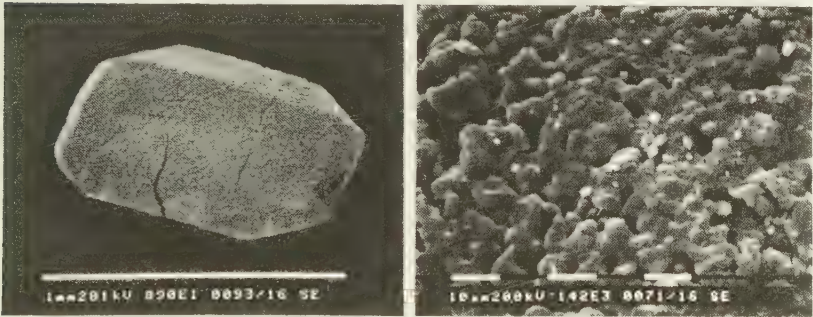


Abb. 84/85: REM-Aufnahmen eines bis 600°C zu ZnO und ZnCr₂O₄ zersetzten Einkristalles von Zn(NH₃)₃CrO₄
(Heizrate: 10° / min, Luftatmosphäre)

5.3. Kupfer / Mangan – Verbindungen

5.3.1. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$

Tetramminkupfer(II)dipermanganat(VII) [180]

Einleitung

"Hopcalite" sind katalytisch wirksame Cu/Mn-Oxidsysteme, welche die Oxidation von CO zu CO_2 unter milden Bedingungen bewirken. Sie werden daher oft in Filtern von Gasmasken verwendet. Trotz einer umfangreichen Literatur [102,103] beruhen die Kenntnisse bezüglich ihrer Herstellung stark auf Empirie. Auch über ihre Wirkungsweise ist wenig bekannt.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$ könnte als Vorläufer zur Herstellung katalytisch aktiver Phasen vom Hopcalit-Typ durch thermische Zersetzung bei niedrigen Temperaturen dienen. Daher wurde diese Verbindung strukturechemisch charakterisiert und thermoanalytisch untersucht. Ausser einem unindizierten Pulverdiagramm und IR-spektroskopischen Daten [155] sowie kalorimetrischen Untersuchungen [181] konnte in der Literatur nichts über ihre Eigenschaften gefunden werden.

Präparation

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$ wurde nach [182] in Form eines dunkelvioletten Niederschlages von unvollkommen ausgebildeten Nadeln aus einer 1 M Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in wässrigem Ammoniak (25%) mit einer kaltgesättigten KMnO_4 -Lösung unter Kühlen in einem Eisbad gefällt. Durch langsames Eindunsten einer gesättigten wässrigen Lösung des Produktes über konzentrierter Schwefelsäure bei 5°C bildeten sich grössere, verzwilligte, prismatische Kristalle der gleichen Zusammensetzung (Abb. 86), die mit kaltem Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft rasch getrocknet wurden. Im Kühlschrank können sie in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, während sie sich bei Raumtemperatur an der Luft langsam zersetzen.

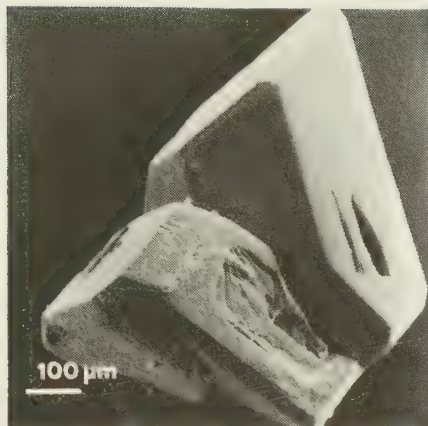


Abb. 86: REM-Aufnahme eines
Zwillingskristalles von
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$

Röntgenographische Strukturanalyse

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde von einem verzweigten Kristall ein einkristallines Stück abgebrochen und in eine Glaskapillare (0.3 mm Durchmesser) eingeschmolzen. Filmaufnahmen auf Precession- und Weissenberg-Kameras ergaben in Übereinstimmung mit dem Pulverdiagramm (Nr. 13 im Anhang) eine monokline Elementarzelle in den Raumgruppen $P2_1/m$ bzw. $P2_1$.

Die Strukturaufklärung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen. Alle Atome einschliesslich der Wasserstoffatome wurden lokalisiert und ihre Koordinaten (Tab. 40) zu einer guten Konvergenz und Übereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte [133] verfeinert (Tab. 41).

Tab. 40: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} bzw. B für $Cu(NH_3)_4(MnO_4)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}, B [Å^2]$
Cu	0.30013(9)	1/4	0.24751(4)	1.644(6)
Mn(1)	0.0706(1)	1/4	0.56189(5)	1.902(9)
Mn(2)	0.5314(1)	1/4	0.93229(5)	1.885(9)
O(11)	0.9572(4)	0.3948(3)	0.6196(2)	3.78(5)
O(12)	-0.0018(6)	3/4	0.5889(2)	2.70(5)
O(13)	0.6337(6)	3/4	0.4085(3)	3.46(7)
O(21)	0.6228(5)	0.6050(3)	0.1119(2)	3.77(4)
O(22)	0.5843(5)	1/4	0.0841(2)	2.71(5)
O(23)	0.7924(6)	1/4	0.8772(3)	4.18(7)
N(1)	0.4981(4)	0.9083(3)	0.6583(2)	2.59(4)
N(2)	0.0985(4)	0.0932(3)	0.1506(2)	2.41(4)
H(11)	0.364(6)	0.616(4)	0.608(3)	4.0
H(12)	0.421(6)	0.035(4)	0.386(3)	4.0
H(13)	0.547(6)	0.465(4)	0.304(3)	4.0
H(21)	0.050(5)	0.622(4)	0.883(3)	4.0
H(22)	0.094(6)	0.021(4)	0.185(3)	4.0
H(23)	0.830(5)	0.574(4)	0.908(3)	4.0

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} der Nichtwasserstoffatome ist definiert als: $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

Tab. 41: Einkristalldaten von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{CuMn}_2\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$, MG=369.53
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: d.violett, prismat., $0.25 \times 0.08 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, $P2_1/m$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $25.0 < 2\theta < 43.0^\circ$)	: $a=5.413(1)$, $b=9.093(1)$, $c=10.749(1) \text{ \AA}$, $\beta=96.18(1)^\circ$, $V=526.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z=2$
Dichte	: $d_{\text{obs}}=2.39$, $d_{\text{calc}}=2.333 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff. ($\text{MoK}\alpha$)	: 366 e, $\mu=43.1 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=70^\circ$, $+h, +k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1123 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (empirisch)	: rel. Transmissionskoeff.: 0.84-1.00
Sekundäre Extinktion	: $1.7(1) \cdot 10^{-6}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0004F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.024$, $wR=0.029$, $\Delta/\sigma < 0.02$, $NV=98$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.67 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SDP [106]

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 87) erkennt man, dass die Struktur aus isolierten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2]$ -Einheiten aufgebaut ist, die über Wasserstoffbrücken verknüpft sind (min. Abstand $\text{N} \cdots \text{O} = 3.085(4) \text{ \AA}$). Die $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen sind quadratisch planar von vier NH_3 -Molekülen an den äquatorialen Positionen koordiniert. Die axialen Positionen sind, mit bedeutend längerem Abstand, jeweils von einem Sauerstoffatom eines MnO_4^- -Tetraeders besetzt. Ein ähnliches Aufbauprinzip wird bei Kristallstrukturen von Perchloratverbindungen von $\text{Cu}(\text{II})$, wie z.B. $\text{Cu}(1,2\text{-propandiamin})_2(\text{ClO}_4)_2$ [181], beobachtet.

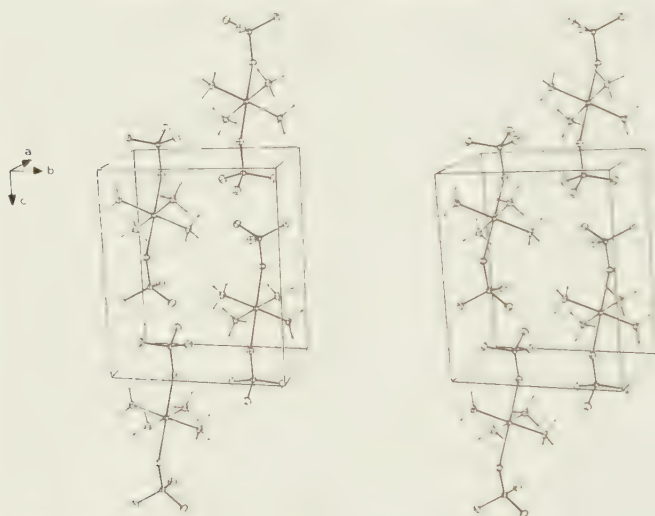


Abb. 87: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$

Das Kupferatom liegt auf einer Lage mit Punktsymmetrie m und besitzt eine $(4+2)$ -tetragonal elongierte oktaedrische Koordination, die für das Jahn-Teller-Ion $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ geläufig ist [135, 136, 137]; die MnO_4^- -Gruppen bilden reguläre Tetraeder (Abb. 88, Tab. 42).

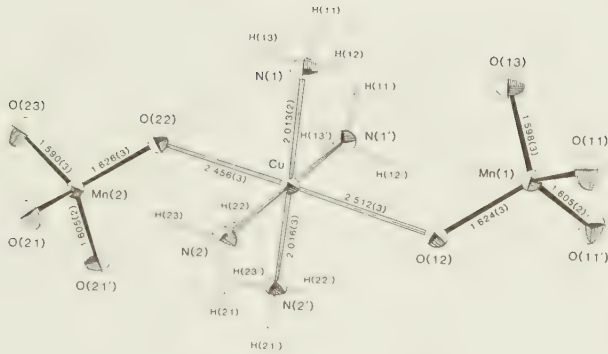


Abb. 88: Perspektivische Darstellung der Struktur einer $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2]$ -Einheit im Kristall. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 42: Ausgewählte Bindungsabstände ¹⁾ [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$

Cu-N(1)	2.013(2) 2×	N(1)-Cu-N(1')	91.3(2)
Cu-N(2)	2.016(3) 2×	N(1)-Cu-N(2)	89.3(1)
Cu-O(12)	2.512(3)	N(1)-Cu-N(2')	179.1(1)
Cu-O(22)	2.456(3)	N(2)-Cu-N(2')	90.0(2)
		O(12)-Cu-O(22)	178.8(1)
		O(12)-Cu-N(1)	90.2(1)
		O(12)-Cu-N(2)	90.5(1)
Mn(1)-O(11)	1.605(2) 2×	O(11)-Mn(1)-O(11')	110.2(2)
Mn(1)-O(12)	1.624(3)	O(11)-Mn(1)-O(12)	109.2(1)
Mn(1)-O(13)	1.598(3)	O(11)-Mn(1)-O(13)	109.9(1)
		O(12)-Mn(1)-O(13)	108.4(2)

(Fortsetzung auf S. 156)

Mn(2)-O(21)	1.605(2) 2×	O(21)-Mn(2)-O(21')	110.5(2)
Mn(2)-O(22)	1.626(3)	O(21)-Mn(2)-O(22)	109.1(1)
Mn(2)-O(23)	1.590(3)	O(21)-Mn(2)-O(23)	110.2(1)
		O(22)-Mn(2)-O(23)	107.8(1)

N(1)-H(11)	0.88(4)	H(11)-N(1)-H(12)	104(3)
N(1)-H(12)	0.86(4)	H(11)-N(1)-H(13)	103(4)
N(1)-H(13)	0.72(4)	H(12)-N(1)-H(13)	96(4)

Cu-N(1)-H(11)	120(3)
Cu-N(1)-H(12)	116(3)
Cu-N(1)-H(13)	115(3)

N(2)-H(21)	0.88(4)	H(21)-N(2)-H(22)	112(4)
N(2)-H(22)	0.76(4)	H(21)-N(2)-H(23)	104(3)
N(2)-H(23)	0.80(4)	H(22)-N(2)-H(23)	104(4)

Cu-N(2)-H(21)	115(3)
Cu-N(2)-H(22)	114(3)
Cu-N(2)-H(23)	107(3)

1) Die Berücksichtigung einer Schwingungskorrektur für die MnO_4^- -Ionen, wobei diese als starre Körper betrachtet werden, führt zu einer Verlängerung der angegebenen Mn-O Bindungsabstände um 0.015 bis 0.020 Å

Thermisches Verhalten

Die Verbindung verpufft bei etwa 90°C unter Bildung verschiedener Kupfer- und Manganoxide. Bei thermogravimetrischer Untersuchung von kleinen Mengen (< 5 mg) unter N₂-Atmosphäre erfolgt jedoch eine kontrollierte Zersetzung (Abb. 89).

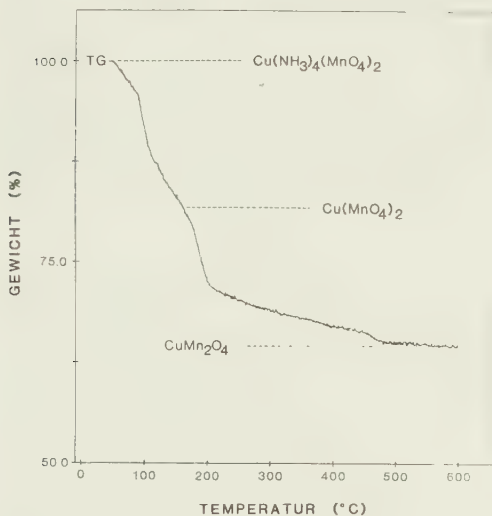
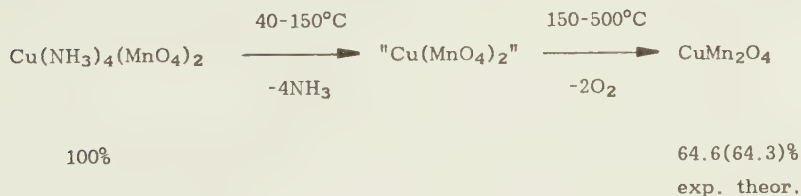


Abb. 89: Thermogravimetrische Kurve der Zersetzung von Cu(NH₃)₄(MnO₄)₂
 Einwaage: 1.205 mg
 Heizrate: 2° / min
 N₂-Atmosphäre (25 ml / min)

Nach dem beobachteten Gewichtsverlust lässt sich die Zersetzungsreaktion mit folgender Sequenz von Stufen beschreiben:



Die anfänglich rasche Abgabe von Sauerstoff in der zweiten Stufe verlangsamt sich zwischen 200° und 450°C stark, und eine weitere Diskontinuität kurz vor dem Erreichen der Gewichtskonstanz ist offenbar eine Folge eintretender Rekristallisation.

Pulverröntgenographisch wurde durch Aufheizen mikrokristalliner Proben in der Guinier-Lenné-Kamera (N₂-Atmosphäre) festgestellt, dass die Zwischenphase Cu(MnO₄)₂ röntgenamorph entsteht, während das Endprodukt mikrokristallin gebildet wird. Sein Beugungsdiagramm stimmt mit jenem von kubischem CuMn₂O₄ [184] überein. Anhand von morphologischen Untersuchungen an thermisch zersetzten Einkristallen konnten hochgradige Pseudomorphosen nach dem Edukt beobachtet werden. Die Verpuffung hingegen führt zu ganz andersartiger, fadenförmiger Produktbildung.

5.3.2. $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$

Trikupfer(II)mangan(II)hexahydroxiddinitrat

Einleitung

Unter zahlreichen Arbeiten über Hydroxidsalze zweiwertiger Metalle, zusammengefasst in [185], finden sich auch solche über Doppelhydroxidsalze jeweils zweier Metalle. Durch Reaktion von Kupfer bzw. Kupfer(II)-oxid mit Nitratlösungen zweiwertiger Metalle können Verbindungen der Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{MeCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ erhalten werden, wobei Me ein Ion wie Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} oder Mn^{2+} darstellt [186,187].

Der strukturelle Aufbau dieser Verbindungen lässt sich aus der Struktur des monoklinen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ [188] herleiten, in dem ein Viertel der Cu^{2+} -Ionen durch Me^{2+} ersetzt werden. Aus Mischfällungen von Kupfer-Kobalt-hydroxiddinitraten konnte gezeigt werden [189], dass sich dieser Ersatz über den gesamten Bereich von 0 bis 100 Atom % Co^{2+} erstrecken kann, wobei geringe Diskontinuitäten noch nicht vollständig geklärt sind. Die einzige vollständige Strukturbestimmung eines Doppelsalzes aus dieser Gruppe wurde an Einkristallen von $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgeführt [190], das sich aber wegen des grösseren Radius des Cd^{2+} -Ions von den anderen leicht unterscheidet und eine höhere, trigonale Symmetrie aufweist.

Als Vertreter dieser Gruppe wurde $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ in mikrokristalliner Form hergestellt und thermoanalytisch untersucht.

Präparation

Die Herstellung von $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ erfolgte aus 1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durch Umsetzen mit feinteiligem CuO in der Siedehitze unter N_2 -Atmosphäre. Das Mengenverhältnis zwischen Kupferoxid und Mangannitratlösung wurde jeweils so gewählt, dass nach erfolgtem Umsatz des gesamten Kupferoxides die Konzentration der überstehenden Lösung an $\text{Mn}(\text{II})$ -Ionen um nicht mehr als 10 % abnahm. Das verwendete Kupferoxid wurde durch Entwässerung von frisch gefälltem Kupferhydroxid ($0.05 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ M NaOH}$; ca. 50 % Laugenüberschuss) erhalten. Nach 48 h Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluss wurde ein hellgrünes Produkt in Form eines feinteiligen Niederschlages isoliert.

Pulverröntgenographisch (Nr. 14 im Anhang) wurden unterschiedlich scharfe Reflexe beobachtet, was auf den schichtartigen Aufbau des Kristallgitters zurückzuführen ist. Das Beugungsdiagramm ist demjenigen der synthetischen monoklinen Form von $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ [188] sehr ähnlich. Daher kann angenommen werden, dass die zwei Verbindungen isostrukturell sind.

Thermisches Verhalten

$\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ wurde thermoanalytisch bis 600°C untersucht. Das thermische Verhalten in N_2 -Atmosphäre wird in der Abbildung 90 illustriert. Die Zersetzung von $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ erfolgt in einer Stufe zwischen 200° und 300°C . Nach dem beobachteten Gewichtsverlust lässt sich die Reaktion folgendermassen beschreiben:



Pulveraufnahmen vom Zersetzungsprodukt bei 600°C ergaben, dass nur CuO kristallin gebildet wird.

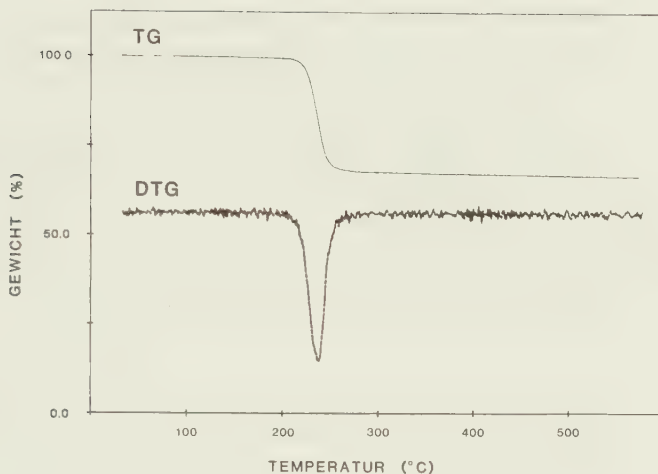


Abb. 90: TG/DTG-Kurven der thermischen Zersetzung von



Einwaage: 2.980 mg, Heizrate: $10^\circ / \text{min}$

N_2 -Atmosphäre (35 ml / min)

Im Hinblick auf die Herstellung von katalytisch aktiven Phasen, z.B. Hopcalit-Katalysatoren, wäre es von Interesse, durch Mischfällung aus Nitratlösungen der beiden Metalle verschiedene $\text{Mn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ -Phasen mit $0 < x < 4$ herzustellen und den Einfluss des Cu- bzw. Mn-Gehaltes auf das thermische Verhalten (Reaktionsablauf und Produktbildung) zu untersuchen. Dies war aber im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

5.4. Bismut / Chrom - Verbindungen

Einleitung

Bismutmolybdate werden als Katalysatoren für die selektive Oxidation und Ammoxidation von Olefinen verwendet [191]. Daher gibt es eine umfangreiche Literatur über diese Verbindungen, die sich auch mit deren strukturchemischen Eigenschaften befasst [104]. Dennoch konnten bis jetzt nur wenige Kristallstrukturen dieser Phasen aufgeklärt werden [192,193,194], weil Einkristalle nur schwierig zu erhalten sind.

Aufgrund der Verwandtschaft zwischen Molybdän und Chrom schien es angebracht, im Rahmen dieser Arbeit einige binäre Bismutchromate als Modellverbindungen zu untersuchen. Ein möglicher Weg zur Herstellung solcher Phasen läuft über die Entwässerung von $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$, einer recht gut charakterisierten Verbindung, die in zwei wenig voneinander verschiedenen Modifikationen (monoklin und orthorhombisch) vorkommt [195]. Bei thermischer Behandlung zersetzen sie sich nach folgender Reaktionsgleichung:



Thermoanalytische Untersuchungen an einkristallinen Proben der orthorhombischen Modifikation von $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ergaben, dass die Zersetzungsreaktion topotaktisch unter Bildung einer feinteiligen, orientierten Phase hoher Kristallinität verläuft, deren Strukturformel als $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ beschrieben werden kann [196], und die in der älteren Literatur [197] zur gravimetrischen Bestimmung von Bismut empfohlen wird. Da die topotaktischen Daten nicht hinreichend interpretiert werden konnten, um diese Phase strukturell zu charakterisieren, wurde angestrebt, sie auf anderem Wege einkristallin herzustellen und ihre Struktur aufzuklären.

Nach zahlreichen Experimenten gelang es, die gewünschte Verbindung in zwei meist gleichzeitig nebeneinander auftretenden Modifikationen (triklin und monoklin) als Einkristalle herzustellen, denen durch die Strukturanalyse die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ zugeordnet werden konnte. Im gleichen Ansatz entstand eine weitere schwarze Phase der Zusammensetzung $\text{Bi}_3\text{Cr}_5\text{O}_{19}$, deren Struktur ebenfalls bestimmt wurde.

Pulverröntgenographische Untersuchungen zeigten, dass die thermische Zersetzung beider Modifikationen von $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ausschliesslich die monokline Form von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ liefert.

Präparation

Das durch Entwässerung von $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ bei 350°C erhaltene feinteilige $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ wurde in Glasampullen unter Chlor-Atmosphäre zwischen 300° und 400°C in einem Ofen mit Temperaturgradient erhitzt. Im unteren Temperaturbereich mit Temperaturgradient in der Grössenordnung von 20°C wuchsen gelborange und rotorange Kristalle der monoklinen bzw. triklinen Modifikation von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (Abb. 91/92), während sich im oberen Bereich schwarze, metallisch glänzende Kristalle von $\text{Bi}_3\text{Cr}_5\text{O}_{19}$ (Abb. 93) bildeten. Daneben entstanden auch grosse Mengen von kristallinem BiOCl . Als transportierendes Agens ist das flüchtige CrO_2Cl_2 wahrscheinlich; diese Verbindung kann anstelle von Chlor auch direkt eingesetzt werden. Die Kristalle wurden unter dem Mikroskop ausgelesen. Ihr Bi:Cr-Verhältnis wurde atomabsorptionsspektroskopisch bestimmt.

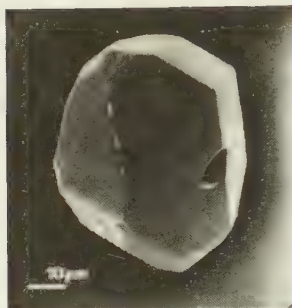


Abb. 91: REM-Aufnahme von einem $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ -Einkristall (monokline, gelborange Form)

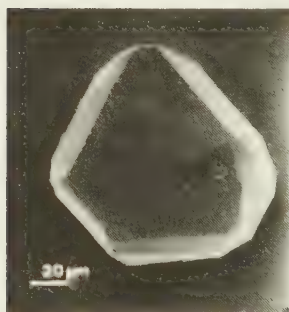


Abb. 92: REM-Aufnahme von einem $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ -Einkristall (trikline, rotorange Form)

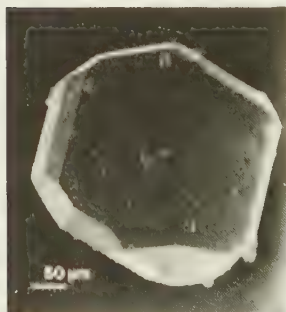


Abb. 93: REM-Aufnahme von einem schwarzen $\text{Bi}_3\text{Cr}_5\text{O}_{19}$ -Einkristall

5.4.1. $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (monokline Form)

Röntgenographische Strukturanalyse

Aus Einkristall-Filmaufnahmen wurde eine monokline Zelle in der Raumgruppe $P2_1/c$ bestimmt, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 15 im Anhang) erlaubt. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen gelöst. Alle Atome konnten lokalisiert werden. Wegen der hohen Absorption des Kristalls wurde eine empirische Absorptionskorrektur (psi-scans) durchgeführt. Dennoch konnten nur die Metallatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. In den letzten Zyklen der Least-Squares Verfeinerungen wurde eine gute Konvergenz und Uebereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte [133] erzielt (Tab. 43 und 44).

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 94) wird ersichtlich, dass die Struktur zwei kristallographisch verschiedene, jedoch ähnlich aufgebaute Einheiten aus jeweils vier Bismutatomen enthält, die annähernd in einer Ebene liegen (Abb. 95/96). Jede Einheit weist in ihrer Mitte ein Symmetriezentrum auf und beinhaltet zwei Sauerstoffatome, an die jeweils drei Bismutatome koordiniert sind. Die gleichen Bismutatome sind über drei Sauerstoffatome ein und derselben Chromatgruppe verknüpft. Kristallographisch identische Einheiten bauen in der (100)-Ebene Schichten auf, von denen die eine bei annähernd $x=0$, die andere bei $x=1/2$ liegt. Sowohl die Einheiten innerhalb einer Schicht als auch die Schichten untereinander sind durch Chromat-Tetraeder verbrückt.

Tab. 43: Einkristalldaten von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (monokline Form)

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$, MG=665.95
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: gelborange, prismat., $0.03 \times 0.02 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: monoklin, $P2_1/c$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $30.3 < 2\theta < 38.7^\circ$)	: $a=8.579(2)$, $b=13.142(2)$, $c=13.272(2) \text{ \AA}$, $\beta=96.97(2)^\circ$, $V=1485.3(9) \text{ \AA}^3$, $Z=8$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=5.956 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff.($\text{MoK}\alpha$)	: 2288 e, $\mu=499.22 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$, $+h, +k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 1863 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (empirisch)	: rel. Transmissionskoeff.: 0.36-1.00
Sekundäre Extinktion	: $5.6(3) \cdot 10^{-8}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.0008F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.045$, $wR=0.067$, $\Delta/\sigma < 0.05$, $NV=146$
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=4.50 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SHELXS-84 [107] SDP [106]

Tab. 44: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} bzw. B $[Å^2]$ für $Bi_2O(CrO_4)_2$ (monokline Form)

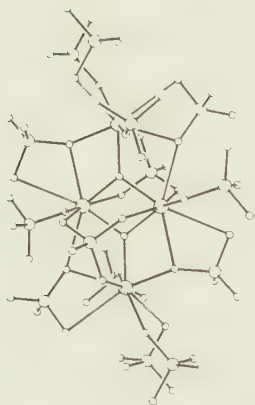
Atom	x/a	y/b	z/c	Beq,B
Bi(1)	0.4984(2)	0.6331(1)	-0.0242(1)	0.92(2)
Bi(2)	0.5313(2)	0.5432(1)	0.2517(1)	0.80(2)
Bi(3)	-0.0014(2)	0.2491(1)	0.5555(1)	0.76(2)
Bi(4)	-0.0108(2)	0.4790(1)	0.3672(1)	0.91(2)
Cr(1)	0.8366(7)	0.5207(5)	0.0971(4)	0.7(1)
Cr(2)	0.3409(8)	0.2906(5)	0.2498(5)	0.9(1)
Cr(3)	-0.3340(7)	0.4022(5)	0.5049(4)	0.7(1)
Cr(4)	0.1409(8)	0.7131(5)	0.2194(4)	0.9(1)
O(1)	0.493(3)	0.520(2)	0.091(2)	0.5(4)
O(2)	0.034(3)	0.403(2)	0.522(2)	0.7(4)
O(11)	0.774(3)	0.413(2)	0.045(2)	1.1(5)
O(12)	0.774(3)	0.530(2)	0.214(2)	0.9(4)
O(13)	1.022(3)	0.515(2)	0.113(2)	1.6(5)
O(14)	0.771(3)	0.617(2)	0.021(2)	1.1(5)
O(21)	0.474(3)	0.380(2)	0.224(2)	1.5(5)
O(22)	0.184(4)	0.345(3)	0.278(2)	2.9(7)
O(23)	0.415(3)	0.212(2)	0.338(2)	1.4(5)
O(24)	0.296(3)	0.224(2)	0.143(2)	1.5(5)
O(31)	-0.267(3)	0.474(2)	0.604(2)	0.6(4)
O(32)	-0.285(3)	0.453(2)	0.396(2)	1.3(5)
O(33)	-0.258(4)	0.284(2)	0.520(2)	1.7(5)
O(34)	-0.519(3)	0.388(2)	0.501(2)	1.2(5)
O(41)	0.025(3)	0.655(2)	0.300(2)	1.4(5)
O(42)	0.284(4)	0.640(2)	0.199(2)	2.0(6)
O(43)	0.035(3)	0.751(2)	0.112(2)	1.7(5)
O(44)	0.210(4)	0.812(3)	0.278(2)	2.7(7)

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} der Bi- und Cr-Atome ist definiert als: $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

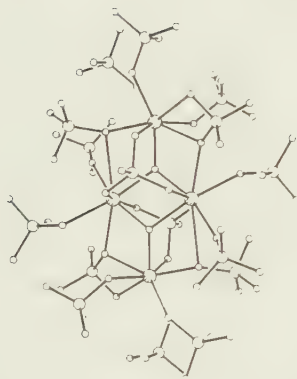
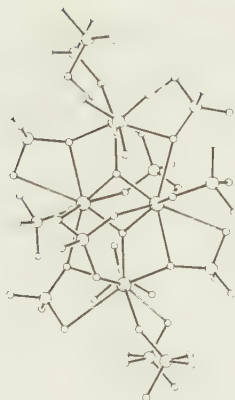


Abb. 94: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (monokline Form).

Bi-O Abstände sind nur bis 2.9 Å berücksichtigt.



Bi(1), Bi(2)



Bi(3), Bi(4)

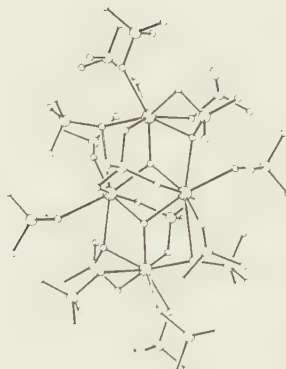


Abb. 95/96: Stereoskopische Darstellung der zwei verschiedenen Struktureinheiten und ihrer Umgebung im Kristall der monoklinen Form von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$.

Bi-O Abstände bis 2.9 Å sind mit ausgefüllten Bindungen (—), jene bis 3.2 Å nur mit deren Konturen (==) gezeichnet.

Alle Bismutatome dieser Struktur sind innerhalb 3.2 Å (minimaler Abstand 2.10(2) Å) durch acht Sauerstoffatome zu stark verzerrten Polyedern koordiniert. Die CrO_4 -Gruppen bilden nahezu reguläre Tetraeder (Tab. 45).

Tab. 45: Ausgewählte Bindungsabstände [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] in $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (monokline Form)

Bi(1)-O(1)	2.13(2)	Bi(2)-O(1)	2.15(2)
Bi(1)-O(1')	2.20(2)	Bi(2)-O(12)	2.21(2)
Bi(1)-O(11)	2.40(2)	Bi(2)-O(21)	2.22(2)
Bi(1)-O(14)	2.35(2)	Bi(2)-O(23)	2.59(2)
Bi(1)-O(21)	2.69(2)	Bi(2)-O(24)	3.05(2)
Bi(1)-O(23)	2.69(2)	Bi(2)-O(31)	3.15(2)
Bi(1)-O(24)	3.13(2)	Bi(2)-O(32)	2.62(2)
Bi(1)-O(33)	2.87(2)	Bi(2)-O(42)	2.50(2)
Bi(3)-O(2)	2.10(2)	Bi(4)-O(2)	2.27(2)
Bi(3)-O(11)	2.87(2)	Bi(4)-O(2')	2.16(2)
Bi(3)-O(14)	2.91(2)	Bi(4)-O(12)	2.66(2)
Bi(3)-O(24)	2.70(2)	Bi(4)-O(22)	2.79(3)
Bi(3)-O(33)	2.24(2)	Bi(4)-O(31)	2.44(2)
Bi(3)-O(41)	2.33(2)	Bi(4)-O(32)	2.45(2)
Bi(3)-O(43)	2.21(2)	Bi(4)-O(41)	2.51(2)
Bi(3)-O(44)	3.12(3)	Bi(4)-O(43)	3.02(2)
Die entsprechenden Winkel liegen im Bereich zwischen 54.6(6) und 163.5(6) $^\circ$			
Bi(1)-Bi(1')	3.556(2)	Bi(1)-O(1)-Bi(1')	110.3(8)
Bi(1)-Bi(2)	3.825(2)	Bi(1)-O(1)-Bi(2)	126.9(9)
Bi(1)-Bi(2')	3.789(2)	Bi(1)-O(1')-Bi(2)	121.3(8)
Bi(3)-Bi(4)	3.915(2)	Bi(4)-O(2)-Bi(4')	106.4(8)
Bi(3)-Bi(4')	3.715(2)	Bi(4)-O(2)-Bi(3)	126.9(8)
Bi(4)-Bi(4')	3.550(2)	Bi(4)-O(2')-Bi(3)	121.3(9)
Bi-Cr	3.472(5) bis 3.976(5)		

Cr(1)-O(11)	1.64(2)	Cr(2)-O(21)	1.70(2)
Cr(1)-O(12)	1.71(2)	Cr(2)-O(22)	1.61(3)
Cr(1)-O(13)	1.58(2)	Cr(2)-O(23)	1.64(2)
Cr(1)-O(14)	1.67(2)	Cr(2)-O(24)	1.67(2)
Cr(3)-O(31)	1.66(2)	Cr(4)-O(41)	1.73(2)
Cr(3)-O(32)	1.69(2)	Cr(4)-O(42)	1.61(3)
Cr(3)-O(33)	1.69(2)	Cr(4)-O(43)	1.67(2)
Cr(3)-O(34)	1.59(2)	Cr(4)-O(44)	1.59(3)

Die entsprechenden Winkel liegen im Bereich zwischen 105(1) bis 112(1)°

5.4.2. $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (trikline Form)

Röntgenographische Strukturanalyse

Aus Einkristall-Filmaufnahmen wurde eine trikline Zelle bestimmt, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 16 im Anhang) erlaubt. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. Alle Atome konnten lokalisiert werden. Wegen der starken Absorption des Kristalles wurde eine empirische Absorptionskorrektur (psi-scans) durchgeführt. Dennoch konnten - wie auch bei der monoklinen Modifikation - nur die Metallatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. In den letzten Zyklen der Least-Squares Verfeinerungen wurde eine gute Konvergenz und Übereinstimmung der F_{obs} F_{calc} -Werte [133] erzielt (Tab. 46 und 47).

Aus der räumlichen Packung der Atome in der Elementarzelle (Abb. 97) erkennt man, dass die Struktur aus zwei verschiedenen Einheiten aufgebaut ist. Die grössere davon besteht aus fünf symmetrieunabhängigen Bismutatomen, welche näherungsweise in einer Ebene liegen, die ungefähr parallel zur (010)-Ebene verläuft. Diese Einheit enthält drei Sauerstoffatome, an die jeweils drei Bismutatome koordiniert sind (Abb. 98). Die zweite Einheit enthält im Zentrum lediglich ein Bismutatom (Abb. 99). Beide Einheiten sind über CrO_4 -Gruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Diese $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ -Modifikation unterscheidet sich also in ihrem Aufbau grundsätzlich von der monoklinen Form (Zf. 5.4.1.).

Tab. 46: Einkristalldaten von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (trikline Form)

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$, MG=665.95
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: rot, prismatisch, $0.13 \times 0.13 \times 0.08 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: triklin, $\text{P}\bar{1}$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $37.1 < 2\theta < 50.4^\circ$)	: $a=11.341(1)$, $b=7.015(1)$, $c=14.579(2) \text{ \AA}$, $\alpha=90.46(1)$, $\beta=101.60(1)$, $\gamma=89.82(1)^\circ$, $V=1136.1(5) \text{ \AA}^3$, $Z=6$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=5.840 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$, Abs.Koeff.($\text{MoK}\alpha$)	: 1716 e, $\mu=489.48 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$, $\pm h, \pm k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 3721 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (empirisch)	: rel. Transmissionskoeff.: 0.74-1.00
Sekundäre Extinktion	: $7.2(4) \cdot 10^{-8}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.001F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.054$, $wR=0.063$, $\Delta/\sigma < 0.01$, NV=218
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=5.53 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SHELXS-84 [107] SDP [106]

Tab. 47: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} bzw. B [$\text{\AA}^2$] für $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (trikline Form)

Atom	x/a	y/b	z/c	Beq, B
Bi(1)	0.9645(1)	0.6161(2)	0.3777(1)	1.27(2)
Bi(2)	0.2477(1)	0.1526(2)	-0.0797(1)	0.74(2)
Bi(3)	0.1509(1)	0.2283(2)	0.1438(1)	0.65(2)
Bi(4)	0.4660(1)	0.2916(2)	0.1552(1)	0.61(2)
Bi(5)	0.7312(1)	0.1741(2)	0.3673(1)	0.69(2)
Bi(6)	0.3997(1)	0.1785(2)	0.3762(1)	0.64(2)
Cr(1)	0.0562(4)	0.7516(6)	0.1153(3)	0.61(8)
Cr(2)	0.8380(4)	0.3342(6)	0.1697(3)	0.57(7)
Cr(3)	0.6610(4)	0.6808(6)	0.3381(3)	0.74(8)
Cr(4)	0.4360(4)	0.7947(6)	0.0761(3)	0.56(7)
Cr(5)	0.0742(4)	0.1432(6)	0.4061(3)	0.74(8)
Cr(6)	0.6833(4)	0.3199(6)	0.5939(3)	0.63(8)
O(1)	0.328(2)	0.269(3)	0.237(1)	0.9(3)
O(2)	0.284(1)	0.234(2)	0.062(1)	0.5(3)
O(3)	0.548(2)	0.202(3)	0.309(1)	0.7(3)
O(11)	-0.062(2)	0.806(3)	0.027(1)	1.1(4)
O(12)	0.006(2)	0.757(3)	0.210(2)	1.7(5)
O(13)	0.110(2)	0.542(4)	0.101(2)	3.0(4)
O(14)	0.169(2)	0.914(3)	0.122(2)	2.2(3)
O(21)	0.895(2)	0.186(3)	0.106(1)	1.3(3)
O(22)	0.948(2)	0.399(3)	0.262(1)	1.4(4)
O(23)	0.781(2)	0.517(3)	0.107(2)	2.5(5)
O(24)	0.729(2)	0.228(3)	0.212(1)	1.4(4)
O(31)	0.764(2)	0.498(3)	0.380(1)	1.1(3)
O(32)	0.556(2)	0.586(3)	0.263(2)	1.6(4)
O(33)	0.611(2)	0.791(4)	0.417(2)	2.5(5)
O(34)	0.737(2)	0.838(4)	0.288(2)	2.7(5)
O(41)	0.366(2)	0.614(3)	0.110(1)	0.7(3)
O(42)	0.463(2)	0.971(3)	0.155(1)	0.9(3)
O(43)	0.359(2)	0.877(3)	-0.025(1)	1.3(3)
O(44)	0.564(2)	0.711(3)	0.054(2)	1.4(4)
O(51)	0.008(2)	0.344(3)	0.452(1)	1.0(3)
O(52)	0.167(2)	0.203(3)	0.340(1)	1.5(4)
O(53)	-0.029(2)	0.015(3)	0.356(2)	2.1(4)
O(54)	0.147(2)	0.030(4)	0.496(2)	3.4(5)
O(61)	0.671(2)	0.179(3)	0.680(1)	1.4(4)
O(62)	0.602(2)	0.515(3)	0.594(1)	1.5(4)
O(63)	0.630(2)	0.195(3)	0.497(2)	1.6(4)
O(64)	0.825(2)	0.372(3)	0.603(1)	1.6(4)

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} der Bi- und Cr-Atome ist definiert als: $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

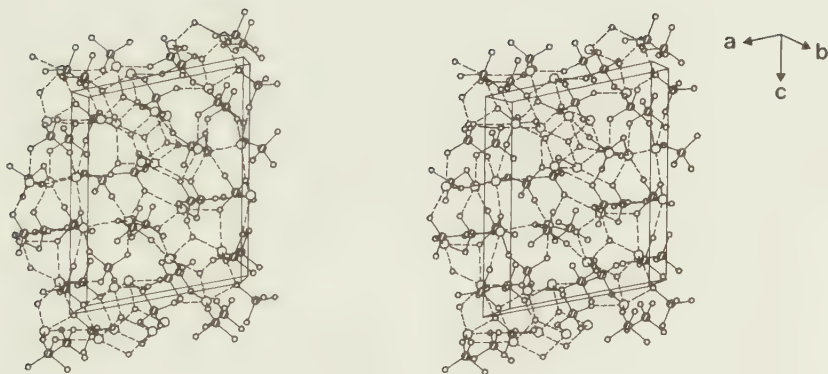


Abb. 97: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (trikline Form)
Bi-O Abstände sind nur bis 2.9 Å berücksichtigt

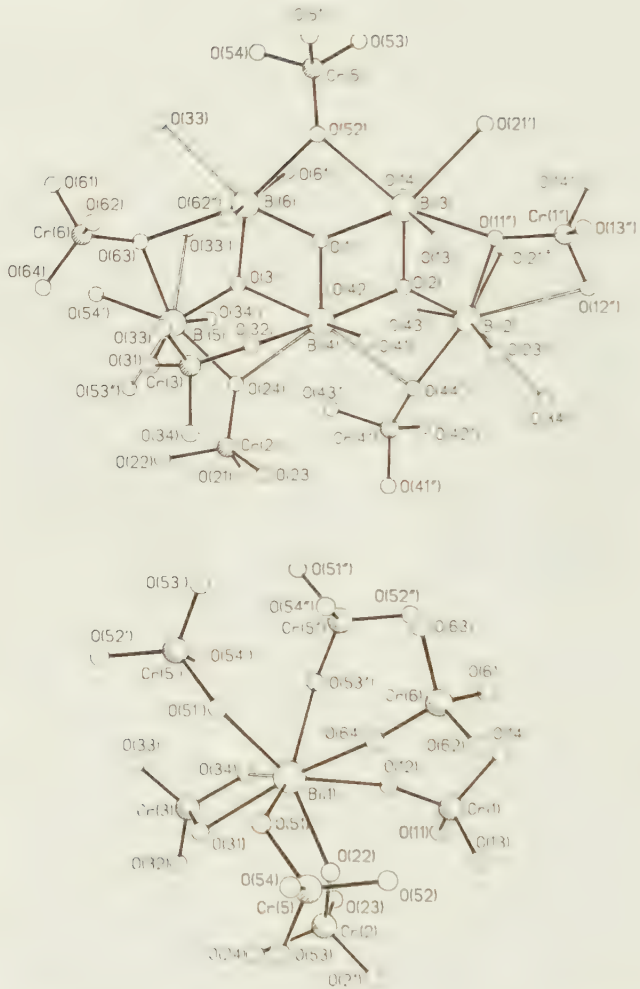


Abb. 98/99: Perspektivische Darstellung der zwei verschiedenen Struktureinheiten und ihrer Umgebung im Kristall der triklinen Form von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$.

Bi-O Abstände bis 2.9 Å sind mit ausgefüllten Bindungen (—), jene bis 3.2 Å nur mit ihren Konturen (==) gezeichnet.

Die Bismutatome dieser Struktur sind innerhalb 3.2 Å (minimaler Abstand 2.09(2) Å) durch sieben oder acht Sauerstoffatome zu stark verzerrten Polyedern koordiniert. Die CrO₄-Gruppen bilden nahezu reguläre Tetraeder (Tab. 48).

Tab. 48: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in Bi₂O(CrO₄)₂ (trikline Form)

Bi(1)-O(12)	2.77(2)	Bi(2)-O(2)	2.09(2)
Bi(1)-O(22)	2.25(2)	Bi(2)-O(11)	2.40(2)
Bi(1)-O(31)	2.42(2)	Bi(2)-O(12)	3.18(2)
Bi(1)-O(34)	3.07(2)	Bi(2)-O(21)	2.86(2)
Bi(1)-O(51)	2.46(2)	Bi(2)-O(23)	2.36(2)
Bi(1)-O(51')	2.21(2)	Bi(2)-O(34)	3.08(2)
Bi(1)-O(53)	2.82(2)	Bi(2)-O(43)	2.36(2)
Bi(1)-O(64)	2.34(2)	Bi(2)-O(44)	2.30(2)
Bi(3)-O(1)	2.21(2)	Bi(4)-O(1)	2.16(2)
Bi(3)-O(2)	2.11(1)	Bi(4)-O(2)	2.27(1)
Bi(3)-O(11)	2.50(2)	Bi(4)-O(3)	2.34(2)
Bi(3)-O(13)	2.31(2)	Bi(4)-O(24)	2.96(2)
Bi(3)-O(14)	2.24(2)	Bi(4)-O(32)	2.66(2)
Bi(3)-O(21)	2.86(2)	Bi(4)-O(41)	2.56(2)
Bi(3)-O(52)	2.84(2)	Bi(4)-O(42)	2.25(2)
		Bi(4)-O(44)	3.00(2)
Bi(5)-O(3)	2.09(2)	Bi(6)-O(1)	2.12(2)
Bi(5)-O(24)	2.29(2)	Bi(6)-O(3)	2.12(2)
Bi(5)-O(31)	2.30(2)	Bi(6)-O(33)	3.04(2)
Bi(5)-O(33)	3.17(2)	Bi(6)-O(52)	2.59(2)
Bi(5)-O(34)	2.62(2)	Bi(6)-O(61)	2.70(2)
Bi(5)-O(53)	2.97(2)	Bi(6)-O(62)	2.19(2)
Bi(5)-O(54)	2.62(2)	Bi(6)-O(63)	2.85(2)
Bi(5)-O(63)	2.40(2)		

Die entsprechenden Winkel liegen im Bereich zwischen 51.0(5) und 160.5(6)°

Bi(1)-Bi(1') 3.868(2)
Bi(1)-Bi(5) 4.064(1)

Bi(2)-Bi(3) 3.677(1)
Bi(2)-Bi(4) 3.919(1)
Bi(3)-Bi(4) 3.573(1)
Bi(3)-Bi(6) 3.967(1)
Bi(4)-Bi(5) 3.947(1)
Bi(4)-Bi(6) 3.550(1)
Bi(5)-Bi(6) 3.788(1)

Bi(3)-O(1)-Bi(4) 109.8(7)
Bi(3)-O(1)-Bi(6) 132.5(8)
Bi(4)-O(1)-Bi(6) 111.9(7)
Bi(2)-O(2)-Bi(3) 122.0(7)
Bi(2)-O(2)-Bi(4) 127.9(7)
Bi(3)-O(2)-Bi(4) 109.4(6)
Bi(4)-O(3)-Bi(5) 126.0(7)
Bi(4)-O(3)-Bi(6) 105.3(6)
Bi(5)-O(3)-Bi(6) 128.5(8)

Bi-Cr 3.403(4) bis 4.276(4)

Cr(1)-O(11) 1.71(2)
Cr(1)-O(12) 1.60(2)
Cr(1)-O(13) 1.62(2)
Cr(1)-O(14) 1.71(2)

Cr(4)-O(41) 1.63(2)
Cr(4)-O(42) 1.67(2)
Cr(4)-O(43) 1.66(2)
Cr(4)-O(44) 1.65(2)

Cr(2)-O(21) 1.60(2)
Cr(2)-O(22) 1.70(2)
Cr(2)-O(23) 1.64(2)
Cr(2)-O(24) 1.67(2)

Cr(5)-O(51) 1.78(2)
Cr(5)-O(52) 1.62(2)
Cr(5)-O(53) 1.54(2)
Cr(5)-O(54) 1.61(2)

Cr(3)-O(31) 1.76(2)
Cr(3)-O(32) 1.59(2)
Cr(3)-O(33) 1.58(2)
Cr(3)-O(34) 1.66(2)

Cr(6)-O(61) 1.63(2)
Cr(6)-O(62) 1.65(2)
Cr(6)-O(63) 1.66(2)
Cr(6)-O(64) 1.63(2)

Die entsprechenden Winkel liegen im Bereich zwischen 104.9(9) und 114(1)°

5.4.3. $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$

Röntgenographische Strukturanalyse

Aus Einkristall-Filmaufnahmen wurde eine triklone Zelle bestimmt, die eine vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes (Nr. 17 im Anhang) erlaubt. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. Alle Atome konnten lokalisiert und nach einer numerischen Absorptionskorrektur in ihren Lagen mit anisotropen Temperaturfaktoren zu einer guten Konvergenz und Uebereinstimmung der $F_{\text{obs}}/F_{\text{calc}}$ -Werte [133] verfeinert werden (Tab. 49 und 50).

Diese Struktur ist im Gegensatz zu den beiden Modifikationen von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (Zff. 5.4.1. und 5.4.2.), nicht vom Typ eines Oxidchromates, denn sämtliche Sauerstoffatome sind innerhalb 3.2 Å sowohl an Bismut- als auch an Chromatome gebunden. Die Packung der Atome in der Elementarzelle wird in Abbildung 100 dargestellt. Die Bismutatome, mit Koordinationszahlen 8 und 9, sind von Sauerstoffatomen in stark unregelmässigen Polyedern umgeben und über Chromatsauerstoffatome verknüpft.

Vier der fünf symmetrieunabhängigen Chromatome haben tetraedrische Umgebung, wie dies für CrO_4^{2-} -Gruppen zu erwarten ist; das fünfte hingegen besitzt eine ganz andere quadratisch pyramidale Umgebung mit Cr-O Abständen 1.845(6) bis 1.890(7) Å zur Grundfläche und 1.561(8) Å zur Pyramidenspitze. Jeweils zwei dieser fünffach koordinierten Chromatome bilden dimere Einheiten aus kantenverknüpften, quadratischen Pyramiden, deren Spitzen, bedingt durch das Symmetriezentrum auf der gemeinsamen Kante, in entgegengesetzte Richtung weisen. Die Chromatome in den quadratischen Pyramiden sind um 0.57 Å aus den Basisflächen nach unten bzw. nach oben verschoben. Je ein Sauerstoffatom der Grundflächen bindet zugleich an ein tetraedrisch koordiniertes Chromatom (Abb. 101).

Aus Gründen der Elektroneutralität und strukturechemischen Ueberlegungen muss für das fünffach koordinierte Chromatom die Oxidationszahl fünf angenommen werden. Eine ähnliche quadratisch-pyramidale Koordination

wurde z.B. bereits in CrOCl_4^- -Komplexen mit fünfwertigem Chrom gefunden [198,199,200]. Neu ist jedoch die Verknüpfung zu dimeren Einheiten, wie sie hier beobachtet wurde. Analoga dazu finden sich jedoch in der Strukturchemie des Molybdäns mit der Oxidationszahl fünf. Von besonderem Interesse ist auch das Auftreten von Cr(V) neben Cr(VI), was bis jetzt noch nicht beschrieben wurde.

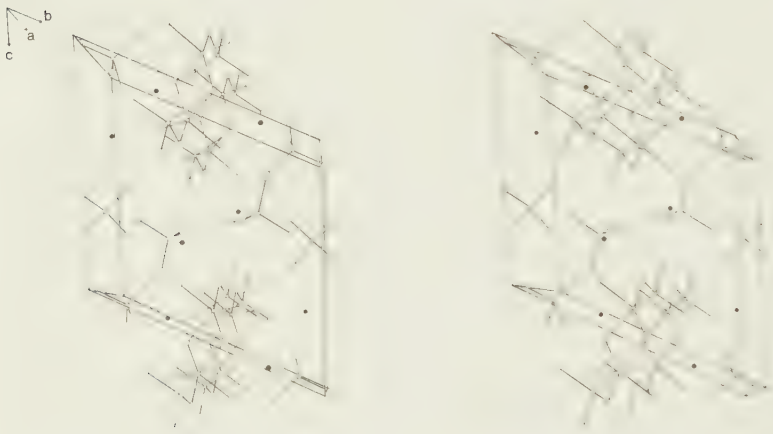


Abb. 100: Stereoskopische Projektion der Kristallstruktur von $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$ (● : Bi)

Tab. 49: Einkristalldaten von $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$

Summenformel und Molekulargewicht	: $\text{Bi}_3\text{Cr}_5\text{O}_{19}$, MG=1190.91
Kristallfarbe, Habitus und Grösse	: schwarz, tafelig, $0.30 \times 0.30 \times 0.11 \text{ mm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	: triklin, $P\bar{1}$
Zellparameter, Volumen, Inhalt (aus 25 Refl. mit $40.2 < 2\theta < 49.9^\circ$)	: $a=7.175(1)$, $b=10.857(2)$, $c=11.088(2) \text{ \AA}$, $\alpha=64.74(1)$, $\beta=73.69(1)$, $\gamma=86.05(1)^\circ$, $V=748.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z=2$
Dichte	: $d_{\text{calc}}=5.284 \text{ g cm}^{-3}$
F(000), Abs.Koeff.(MoK α)	: 1042 e, $\mu=385.5 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer, Wellenlänge	: Enraf Nonius CAD-4, $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
Messbereich, Daten, Temp.	: $2\theta_{\text{max}}=70^\circ$, $\pm h, \pm k, \pm l$, RT
Anz. beob. unabhäng. Reflexe	: 4894 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur (numerisch)	: Transmissionskoeff.: 0.003-0.078
Sekundäre Extinktion	: $2.7(1) \cdot 10^{-7}$
Gewichtungsschema	: $1/[\sigma^2(F)+0.004F^2]$
R-Werte, max. Shift, Anz. Variabl.	: $R=0.051$, $wR=0.066$, $\Delta/\sigma < 0.01$, NV=245
Restelektronendichte	: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=7.95$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-6.51 \text{ e \AA}^{-3}$
Zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendete Programme	: SHELXS-84, SHELX-76 [107]

Tab. 50: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] für $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Bi(1)	0.3061(1)	0.0915(1)	0.3116(1)	0.009(1)
Bi(2)	0.2754(1)	0.7498(1)	-0.0013(1)	0.012(1)
Bi(3)	0.8234(1)	0.6026(1)	0.3689(1)	0.012(1)
Cr(1)	0.7527(2)	-0.0546(1)	0.3587(2)	0.009(1)
Cr(2)	-0.2199(2)	0.8688(1)	0.0000(2)	0.008(1)
Cr(3)	0.2768(2)	0.7272(1)	0.3688(2)	0.008(1)
Cr(4)	0.5134(2)	0.4382(1)	0.2265(1)	0.007(1)
Cr(5)	0.9778(2)	0.4644(1)	0.1435(1)	0.007(1)
O(11)	0.6097(10)	0.0515(7)	0.2574(7)	0.012(5)
O(12)	0.6032(14)	-0.1379(9)	0.5102(9)	0.023(7)
O(13)	0.8701(13)	-0.1657(8)	0.3008(9)	0.023(6)
O(14)	0.9043(14)	0.0279(8)	0.3842(10)	0.027(7)
O(21)	-0.2880(11)	0.7494(8)	0.1559(7)	0.016(5)
O(22)	-0.0006(11)	0.8430(8)	-0.0787(9)	0.019(6)
O(23)	-0.3770(11)	0.8614(8)	-0.0917(8)	0.016(5)
O(24)	-0.2231(14)	1.0155(8)	0.0034(10)	0.029(7)
O(31)	0.3102(12)	0.7642(9)	0.2065(8)	0.020(6)
O(32)	0.2611(12)	0.8689(7)	0.3946(8)	0.018(6)
O(33)	0.0743(11)	0.6228(7)	0.4636(8)	0.014(5)
O(34)	0.4544(12)	0.6416(8)	0.4236(8)	0.019(6)
O(41)	0.5044(10)	0.3009(7)	0.1955(7)	0.010(4)
O(42)	0.3368(11)	0.4240(8)	0.3575(8)	0.017(5)
O(43)	0.7291(10)	0.4551(7)	0.2652(7)	0.013(5)
O(44)	0.4888(11)	0.5727(7)	0.0929(8)	0.015(5)
O(51)	1.1448(9)	0.5661(7)	-0.0289(7)	0.010(4)
O(52)	1.0458(10)	0.5968(6)	0.1920(7)	0.010(4)
O(53)	1.0772(13)	0.3322(8)	0.2188(9)	0.020(6)

Der äquivalente isotrope U-Wert ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

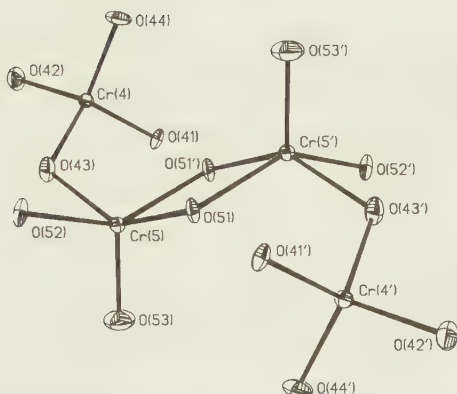


Abb. 101: Perspektivische Darstellung der dimeren Cr(V)-Einheit und deren Umgebung in $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$. Die Bindungen zu den Bi-Atomen sind übersichtshalber nicht gezeichnet.

Die wichtigsten interatomaren Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

Tab. 51: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$

Bi(1)-O(11)	2.157(7)	Bi(2)-O(52)	2.329(5)
Bi(1)-O(23)	2.177(9)	Bi(2)-O(22)	2.371(8)
Bi(1)-O(32)	2.199(7)	Bi(2)-O(51)	2.426(9)
Bi(1)-O(41)	2.401(6)	Bi(2)-O(44)	2.431(8)
Bi(1)-O(12)	2.489(12)	Bi(2)-O(31)	2.456(10)
Bi(1)-O(14)	2.816(10)	Bi(2)-O(41)	2.533(8)
Bi(1)-O(53)	2.941(8)	Bi(2)-O(24)	2.542(10)
Bi(1)-O(14')	3.003(9)	Bi(2)-O(23)	2.582(8)
		Bi(2)-O(11)	2.664(19)
Bi(3)-O(52)	2.175(7)	Bi(3)-O(33')	2.572(7)
Bi(3)-O(13)	2.316(8)	Bi(3)-O(34)	2.592(8)
Bi(3)-O(33)	2.389(9)	Bi(3)-O(42)	2.819(9)

Bi(3)-O(21)	2.535(8)	Bi(3)-O(34')	3.039(7)
Bi(3)-O(43)	2.549(10)		

Die entsprechenden Winkel liegen im Bereich zwischen 60.9(4) und 160.3(3)°

Cr(1)-O(11)	1.739(17)	Cr(2)-O(21)	1.615(6)
Cr(1)-O(12)	1.618(7)	Cr(2)-O(22)	1.641(8)
Cr(1)-O(13)	1.672(10)	Cr(2)-O(23)	1.743(10)
Cr(1)-O(14)	1.609(12)	Cr(2)-O(24)	1.607(10)
Cr(3)-O(31)	1.616(9)	Cr(4)-O(41)	1.676(9)
Cr(3)-O(32)	1.671(9)	Cr(4)-O(42)	1.594(8)
Cr(3)-O(33)	1.689(7)	Cr(4)-O(43)	1.676(9)
Cr(3)-O(34)	1.627(9)	Cr(4)-O(44)	1.619(7)

Die entsprechenden Winkel liegen im Bereich zwischen 105.0(5) und 114.4(9)°

Cr(5)-O(43)	1.890(7)	O(43)-Cr(5)-O(51)	144.6(3)
Cr(5)-O(51)	1.845(6)	O(43)-Cr(5)-O(51')	88.4(3)
Cr(5)-O(51')	1.878(9)	O(43)-Cr(5)-O(52)	85.9(4)
Cr(5)-O(52)	1.870(9)	O(43)-Cr(5)-O(53)	106.6(3)
Cr(5)-O(53)	1.561(8) *)	O(51)-Cr(5)-O(51')	75.5(4)
		O(51)-Cr(5)-O(52)	85.0(3)
		O(51)-Cr(5)-O(53)	108.8(4)
		O(51')-Cr(5)-O(52)	144.2(3)
		O(51')-Cr(5)-O(53)	108.8(5)
		O(52)-Cr(5)-O(53)	106.7(5)
Cr(5)-Cr(5')	2.862(3)	Cr(5)-O(51)-Cr(5')	100.5(4)
Cr(4)-Cr(5)	3.196(2)	Cr(4)-O(43)-Cr(4)	122.3(5)

*)

Dieser Abstand betrifft das Sauerstoffatom an der Spitze der quadratischen Pyramide und ist extrem kurz (Doppelbindungscharakter).

Magnetische Eigenschaften

Für ein Cr^{5+} -Ion (d^1) in einem quadratisch-pyramidalem Ligandenfeld erwartet man in erster Näherung eine paramagnetische Suszeptibilität χ_{Mol} , die einem magnetischen Moment $\mu_{\text{so}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ entspricht ("spin-only"-Magnetismus) [201].

Diese Annahme liess sich durch magnetische Messungen nach der Faraday-Methode (Apparatur von Oxford Instruments) an einer Pulverprobe von $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$ im Bereich von 5-400 K weitgehend bestätigen. Erst bei sehr tiefen Temperaturen (< 50 K) wurde eine positive Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten festgestellt (Abb. 102), die auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung [$\text{Cr(V)-Cr(V)} = 2.862(3) \text{ \AA}$] hindeutet.

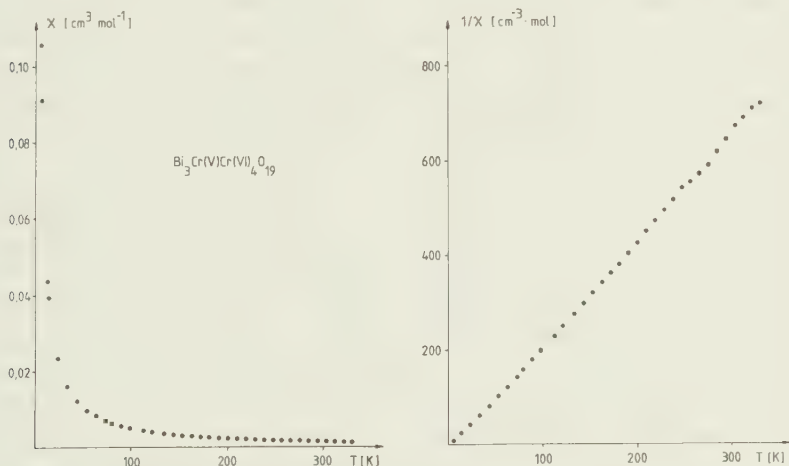


Abb. 102: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ bzw. $1/\chi$) von $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$

Ein Grund dafür, dass keine stärkere antiferromagnetische Kopplung der beiden Cr(V) auftritt, dürfte in der Tatsache zu suchen sein, dass die beiden Chromatome nach entgegengesetzten Richtungen beträchtlich aus den kantenverknüpften Basisebenen ihrer Koordinationspolyeder verschoben sind.

6. Diskussion

Ziel dieser Arbeit war, durch Erforschung wichtiger Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Struktur und Reaktivität von Feststoffen Erkenntnisse zu sammeln, welche zur Vertiefung der wissenschaftlichen Grundlagen der Erzeugung von heterogenen Katalysatoren angewendet werden können. Ueber die Reaktionsabläufe bei der Herstellung von katalytisch wirksamen, oxidischen Phasen durch thermische Zersetzung geeigneter Vorläuferverbindungen (precursors) bei niedrigen Temperaturen ist bis anhin sehr wenig bekannt, und zudem weist das vorhandene Wissen einen hochgradig empirischen Charakter auf. Der Grund dafür liegt in der Komplexität von heterogenen Festkörperreaktionen, da nicht nur Art und Eigenschaften der Ausgangsverbindungen, sondern auch die experimentellen Bedingungen, unter denen die Zersetzungsreaktionen durchgeführt werden, deren Mechanismus und Kinetik und damit auch die schlussendliche Produktbildung stark beeinflussen. Daher sind systematische Untersuchungen nötig, um allgemeine Prinzipien für die Herstellung gewünschter Produkte mit spezifischen Eigenschaften aufstellen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene kationisch-gemischte Precursor-Verbindungen hergestellt, strukturchemisch charakterisiert und thermoanalytisch untersucht. Diesen ausgewählten Beispielen kommt einerseits Modellcharakter bezüglich des Einflusses struktureller Gegebenheiten auf den Mechanismus der Zersetzungsreaktion zu, und andererseits führen sie zu Produkten, die mit gebräuchlichen Mischoxid-Katalysatoren verwandt sind oder als solche in Frage kommen.

Die getroffene Wahl beschränkte sich hauptsächlich auf Eduktphasen, die zwei verschiedene Metalle enthalten. Durch Variation der Metalle (Cu/Cr, Zn/Cr, Bi/Cr, Cu/Mn) und ihres stöchiometrischen Verhältnisses zueinander, z.B. [Cu] : [Cr] von 0.5 : 1 bis 2 : 1, sowie der chemischen Natur der zersetzbaren Anteile (NH_4^+ , NO_3^- , OH^- , H_2O , NH_3 , Pyridin, Ethylendiamin) liessen sich gezielt einige interessante z.T. neuartige Verbindungen definierter Zusammensetzung und Stöchiometrie herstellen. Die vollständige Aufklärung ihrer Strukturen ergab eine breite Variation von Aufbauprinzi-

pien, was sich sowohl in der Koordination der Metalle (Cu(II): $(4 + 2)$ -tetragonal elongiert oktaedrisch oder $(4 + 1)$ -quadratisch pyramidal; Zn(II): deformiert oktaedrisch oder tetraedrisch; Cr(VI) und Mn(VII): tetraedrisch; Bi(III): unregelmässige Polyeder mit KZ 7 bis 9) als auch in der Verknüpfung ihrer Koordinationspolyeder (isolierte Komplexionen oder -moleküle, Ketten, Schichten oder dreidimensionale Verbände) äussert.

Die Unterschiede in den Edukten spiegeln sich in ihrem thermischen Verhalten wider. Die Zersetzung der Ausgangsstoffe erfolgt in mehreren, nicht immer eindeutig interpretierbaren Stufen, die im allgemeinen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Aufheizgeschwindigkeit, Gasatmosphäre) vorerst zu teilweise oder vollständig röntgenamorphen Zwischenprodukten führen, aus denen bei fortgesetzter Erhöhung der Temperatur infolge von Phasensegregationen und Kristallisationsvorgängen sowie weiteren Abbaureaktionen kristalline Produkte entstehen. Dabei wurde sowohl die Bildung von Mischoxiden als auch von binären Oxiden der beiden jeweils beteiligten Metalle in feinverteiltem Zustand nebeneinander beobachtet. Die Erhaltung von Strukturelementen der Eduktphasen (Topotaxie) über den gesamten Prozess der Zersetzung hinweg wurde nur selten festgestellt. Dies steht im Gegensatz zu den Verhältnissen, wie sie unlängst für einfachere Systeme mit ausschliesslichem Modellcharakter angetroffen wurden [35].

Es zeigt sich, dass der kombinierte Einsatz von thermoanalytischen Methoden mit simultaner Massenspektroskopie zur Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte und kontinuierlicher Röntgenographie als $f(T)$ sowie morphologischen Untersuchungen die Erfassung eines umfangreichen experimentellen Materials zur Interpretation der stofflichen Veränderungen erlaubt. Dennoch lässt sich der mechanistische Verlauf dieser Prozesse nicht in allen Fällen vollständig abklären, da einerseits häufig konkurrierende oder sich überlagernde Reaktionen auftreten, und andererseits die Charakterisierung der röntgenamorphen Produkte generell Schwierigkeiten bereitet. Daraus leitet sich die Notwendigkeit ab, das eingesetzte Instrumentarium durch weitere Untersuchungsmethoden, wie z.B. Hochauflösungs- oder Rasterdurchstrahlungselektronenmikroskopie sowie spektroskopische Techniken zu erweitern.

Die Relevanz der hergestellten oxidischen Phasen für die heterogene Katalyse stellt ein Problem für sich dar. Jedes kommerziell genutzte Verfahren erfordert eine mehrjährige Entwicklungsarbeit und eine aufwendige Optimierung, die in einer wechselseitigen Anpassung der Katalysatoreigenschaften und der Verfahrensbedingungen besteht. Eine umfassende Prüfung der katalytischen Wirksamkeit erzeugter Produktphasen ist daher nur mit grossem apparativem und zeitlichem Aufwand zu erreichen, was den Rahmen der vorliegenden Dissertation gesprengt hätte. Die vorgelegten Ergebnisse können jedoch dazu beitragen, das Verständnis für die gezielte Herstellung neuer Festkörper mit Eigenschaften, die den Anforderungen der heterogenen Katalyse entsprechen, zu vertiefen.

7. Zusammenfassung

Neben dem Interesse an der detaillierten mechanistischen Charakterisierung von heterogenen Festkörperreaktionen an sich erhebt sich die Forderung nach der gezielten Synthese von Produkten mit spezifischen Eigenschaften wie bestimmte Stöchiometrie bzw. definierte Phasenverteilung und/oder gewünschte Morphologie, Porenstruktur, etc. Kationisch-gemischte Vorläuferverbindungen (precursors) stellen infolge der homogenen Mischung ihrer Komponenten und der dadurch bedingten kurzen Diffusionswege geeignete Ausgangsstoffe zur Herstellung von katalytisch wirksamen oxidischen Phasen durch thermische Zersetzung bei niedrigen Temperaturen dar. Um verfeinerte Einblicke in die Reaktivität fester Stoffe zu gewinnen, sind neben dem Studium von kinetischen und mechanistischen Aspekten zusätzlich Untersuchungen struktureller und morphologischer Art von grosser Bedeutung. Dies erfordert Messungen an eindeutig definierten Systemen, nämlich an Einkristallen.

In dieser Arbeit wurde eine Reihe derartiger Verbindungen mit verschiedenen Metallatomen hergestellt, strukturell charakterisiert und anschliessend hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht.

In der nachfolgenden Tabelle ist eine Uebersicht der bearbeiteten Vorläuferverbindungen enthalten. Mit Ausnahme von $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Struktur bereits früher aufgeklärt wurde, und $\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$, das isotyp zur monoklinen Modifikation von $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ ist, wurde der strukturelle Aufbau sämtlicher Verbindungen mittels Röntgenstrukturanalytik bestimmt.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergab sich eine breite Variation der Aufbauprinzipien. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Koordination der Metallatome als auch der Verknüpfung ihrer Koordinationspolyeder zu ausgedehnteren Strukturelementen.

Atomverhältnis der Metalle Cu : Cr, Zn : Cr, Cu : Mn	Chemische Zusammensetzung des Vorläufers
0.5 : 1.0	$\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [en = 1,2-Diaminoethan] $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ [py = Pyridin] $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu(NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$
1.0 : 1.0	$\text{"NH}_4\text{Cu(OH)CrO}_4\text{"}$ $\text{"NH}_4\text{Zn(OH)CrO}_4\text{"}$ $\text{Cu(NH}_3)_4\text{CrO}_4$ $\text{Zn(NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn(NH}_3)_3\text{CrO}_4$ $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{CrO}_4)_2$
1.5 : 1.0	$\text{Cu}_3(\text{py})_2(\text{OH})_2(\text{CrO}_4)_2$
2.0 : 1.0	$\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$
3.0 : 1.0	$\text{Cu}_3\text{Mn(OH)}_6(\text{NO}_3)_2$

Aus den thermoanalytischen Untersuchungen folgt, dass strukturelle Gegebenheiten den mechanistischen Verlauf der Zersetzungsreaktionen beeinflussen. Der thermische Abbau verläuft in mehreren, nicht immer eindeutig interpretierbaren Stufen, die im allgemeinen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen vorerst zu teilweise oder vollständig röntgenamorphen Zwischenprodukten führen, aus denen bei fortgesetzter Erhöhung der Temperatur infolge Phasensegregationen und Kristallisationsvorgängen Produkte wie CuO , ZnO , Cr_2O_3 , CuCr_2O_7 , CuCrO_4 , ZnCrO_4 , $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$, CuCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CuMn_2O_4 etc. entstehen.

Die Erforschung des Reaktionsmechanismus¹ von heterogenen Festkörperreaktionen setzt unter anderem Kenntnisse über den strukturellen Aufbau sowohl der Edukte als auch der Produkte voraus. Daher wurden auf direktem Weg, d.h. nicht über Vorläufer, Einkristalle von CuCrO_4 sowie zwei verschiedenen Modifikationen von $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ (triklin und monoklin) hergestellt und deren Strukturen röntgenographisch bestimmt. Die erste Verbindung tritt als Zwischenprodukt z.B. bei der Zersetzung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ auf, während die zweite auch durch Entwässerung von $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ entstehen kann. Parallel dazu wurde eine weitere, neuartige Verbindung der Zusammensetzung $\text{Bi}_3\text{Cr(V)Cr(VI)}_4\text{O}_{19}$ synthetisiert und ihre Struktur aus Einkristalldaten präzise bestimmt. Das Interesse an dieser Phase beruht vor allem darauf, dass sie Cr(V), mit der Elektronenkonfiguration d^1 , neben Cr(VI) enthält. Die Cr(V) liegen in dimeren Einheiten aus kantenverknüpften quadratisch-pyramidalen Sauerstoffpolyedern vor. In der Chemie des Chroms ist bis jetzt ein solcher Fall nicht beschrieben worden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 13. Auflage, Leipzig (1970)
- [2] A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons, Chichester (1984)
- [3] W. Spring, Bull. Soc. Chim. Fr. 44, 166-68 (1885)
- [4] W. Spring, Bull. Soc. Chim. Fr. 46, 299-302 (1886)
- [5] G. Tammann, Z. Anorg. Allg. Chem. 111, 78-96 (1920)
- [6] G. Tammann, Z. Anorg. Allg. Chem. 160, 101-6 (1927)
- [7] J.A. Hedvall, Chem. Rev. 15, 139-68 (1934)
- [8] J.A. Hedvall, Z. Angew. Chem. 49, 875-92 (1936)
- [9] J.A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig (1938)
- [10] J.A. Hedvall, Rev. Mat. Construc., Paris, Nr. 409 (1949)
- [11] W. Jander, Z. Angew. Chem. 47, 235-46 (1934)
- [12] W. Jander, Z. Angew. Chem. 49, 879-82 (1936)
- [13] J. Frenkel, Z. Physik 35, 652 (1926)
- [14] C. Wagner, W. Schottky, Z. Phys. Chem. (Leipzig) B11, 163-210 (1931)
- [15] C. Wagner, Z. Phys. Chem. (Bodenstein - Festband), 177 (1931)
- [16] C. Wagner, Z. Phys. Chem. (Leipzig) B22, 181-98 (1933)
- [17] W. Schottky, Z. Phys. Chem. (Leipzig) B29 335-55 (1935)
- [18] W. Schottky, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 45, 33-72 (1939)
- [19] L. Mandelcorn (Ed.), Non-Stoichiometric Compounds, Academic Press, New York (1964)
- [20] A. Rabenau, Problems of Non-Stoichiometry, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1970)
- [21] V. Kohlschütter, Z. Anorg. Allg. Chem. 105, 1-25 (1919)
- [22] J.A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig (1952)
- [23] J.A. Hedvall, Solid State Chemistry, Elsevier, Amsterdam (1966)
- [24] K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage (1966)
- [25] H. Schmalzried, Festkörperreaktionen Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, Weinheim (1971)

- [26] H. Schmalzried, Solid State Reactions, 2nd Edition, Verlag Chemie, Weinheim (1981)
- [27] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.), Comprehensive Chemical Kinetics, Vol 22 : Reactions in the Solid State, Elsevier, Amsterdam (1980)
- [28] V.V. Boldyrev und K. Meyer, Festkörperchemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973)
- [29] H.R. Oswald and J.R. Günter, Proc. 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, Elsevier, Amsterdam, Mat. Sci. Monogr. 28 A, 101-108 (1985)
- [30] V.V. Boldyrev, M. Bulens and B. Delmon, The Control of the Reactivity of Solids, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1979)
- [31] R. Krabetz, W.D. Mross, BASF, Katalyse, heterogene, und Katalysatoren, Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, Bd. 13, 517-69 (1977)
- [32] J.M. Longo et al., Solid State Precursors: A Low-Temperature Route to Complex Oxides, Advances in Chemistry Series 186, Solid State Chemistry, p. 139-50, American Chemical Society (1980)
- [33] H.R. Oswald and A. Reller, Thermochim. Acta 95, 311-18 (1985)
- [34] W. Bachmann, Der strukturgelenkte Abbau von Nickel- und Cadmium-Tetracyano-Diamin-Komplexen und deren Klathraten, Dissertation Universität Zürich (1980)
- [35] A. Reller, Kinetisch-mechanistische Untersuchungen thermischer Zersetzungsreaktionen einkristalliner Nickel(II)-Komplexe, Dissertation Universität Zürich (1981)
- [36] A. Reller and H.R. Oswald, J. Thermal Anal. Vol. 29, 1013-16 (1984)
- [37] H.R. Oswald, A. Reller and M. Maciejewski, Thermochim. Acta 72, 139-46 (1984)
- [38] H.R. Oswald and A. Reller, Mat. Sci. Monogr. 10, p. 964-67, H. Dyrek, J. Haber and J. Nowotny (Eds.), Elsevier, Amsterdam, PWN Warszawa (1982)
- [39] E.G. Schlosser, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- [40] A. Mittasch, Kurze Geschichte der Katalyse, Springer-Verlag (1939)
- [41] G.-M. Schwab, Heterogene Katalyse [K. Hauffe (Hrsg.), Katalyse, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin (1976)]

- [42] H. Heinemann, A Brief History of Industrial Catalysis, Catalysis Science and Technology, Eds. J.R. Anderson and M. Boudart, Vol. 1, 1-41 (1981)
- [43] G.-M. Schwab (Ed.), Handbuch der Katalyse I-VII, Springer-Verlag, Wien (1940-56)
- [44] G.-M. Schwab, History of Concepts in Catalysis, Catalysis Science and Technology, Eds. J.R. Anderson and M. Boudart, Vol. 2, 1-11 (1981)
- [45] D.A. King and D.P. Woodruff (Eds.), Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam (1982)
- [46] I.P. Muchlenov et al., Technologie der Katalysatoren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1976)
- [47] J.J. Burton and R.L. Garten, Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York (1977)
- [48] L.B. Ebert, Catalysis by Graphite Intercalation Compounds, J. Mol. Catal., 15, 275-96 (1982)
- [49] J. Haber, Crystallography of Catalyst Types, Catalysis Science and Technology, Eds. J.R. Anderson and M. Boudart, Vol. 2, 13-95 (1981)
- [50] I.I. Ioffe, L.M. Pissmen, Heterogene Katalyse, (Hrsg.: K. Hartmann, H. Blume), Akademie-Verlag, Berlin (1975)
- [51] J.M. Thomas and R.M. Lambert (Eds.), Characterisation of Catalysts, John Wiley & Sons, Chichester (1980)
- [52] C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill (Chemical Engineering Series), New York (1980)
- [53] D.L. Trimm, Design of Industrial Catalysts, Chemical Engineering Monographs, Vol. 11, Elsevier, Amsterdam (1980)
- [54] Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Neue Serie, Springer-Verlag, Berlin
- [55] G.V. Samsonov (Ed.), The Oxide Handbook, 2nd Edition, Plenum, New York (1982)
- [56] J. Haber, Catalysis and Surface Chemistry of Oxides, Proc. 8th Int. Congress on Catalysis in Berlin, Vol. 1, 85-111, Verlag Chemie, Weinheim (1984)

- [57] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th Edition, University Press, Oxford (1984)
- [58] F.A. Galasso, Structure and Properties of Inorganic Solids, International Series of Monographs in Solid State Physics, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford (1970)
- [59] O. Toft Sørensen (Ed.), Nonstoichiometric Oxides (Materials Science and Technology), Academic Press, New York (1981)
- [60] D.L. Trimm, Pure & Appl. Chem., Vol. 50, 1147-68 (1978)
- [61] K. Tanabe, Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties, Kodansha, Tokyo and Academic Press, New York (1970)
- [62] B. Imelik et al. (Ed.), Catalysis by Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam (1980)
- [63] J.C. Vickerman, Catalytic Properties of Oxide Solid Solutions, Catalysis, Vol. 2, 107-44, The Chemical Society, London (1978)
- [64] R. Ward, Mixed Metal Oxides, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 1, 465-536, Interscience Publishers, Inc., New-York (1959)
- [65] M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin (1983)
- [66] J. Happel, M. Hnatow and L. Bajars, Base Metal Oxide Catalysts for the Petrochemical, Petroleum and Chemical Industries, Marcel Dekker, Inc., New York (1977)
- [67] P. Courty and Chr. Marcilly, General Synthesis Methods for Mixed Oxide Catalysts, Preparation of Catalysts I, ed. B. Delmon et al., Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 1, 119-45, Elsevier, Amsterdam (1976)
- [68] Nippon Kayaku, FP 2066 134, 1971
- [69] M. Sitting, Handbook of Catalyst Manufacture, Chem. Techn. Rev. No. 98, Noyes Data Corp., Park Ridge N.J., USA (1978)
- [70] H.S. Horowitz and J.M. Longo, Mater. Res. Bull. 13, 1359 (1978)
- [71] K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and C.N.R. Rao, J. Solid State Chem. 58, 29-37 (1985)
- [72] H. Adkins and R. Connor, J. Am. Chem. Soc. 53, 1091-95 (1931)
- [73] J.D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc. 71, 569-72 (1949)
- [74] BASF, DT 2024 282 (1970)
- [75] B.L. Chamberland and S. Silverman, J. Less-Common Met. 65, P41-48 (1979)

- [76] P. Korber, Präparative, strukturelle und thermische Untersuchungen an Hydroxometallaten, Dissertation Universität Zürich (1974)
- [77] D.G. Wickman, E.R. Whipple and E.G. Larson, J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 14, 217-24 (1960)
- [78] J. Pâris et R. Pâris, Bull. Soc. Chim. Fr., 1138-41 (1965)
- [79] W. Langenbeck, Angew. Chem. 68, Nr. 16, 453-57 (1956)
- [80] C. Marcilly et B. Delmon, C. R. Acad. Sc. Paris, t.268, Ser.C, 1795-97 (1969)
- [81] A. Wold, J. Chem. Educ., Vol. 57, 531-36 (1980)
- [82] H. Vinck, Ein Beitrag zur katalytischen Aktivität von Mischoxiden, Habilitationsschrift Technische Universität Wien (1981)
- [83] H.R. Oswald and A. Reller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 671-76 (1986)
- [84] L. Volpe and M. Boudart, Cat. Rev.-Sci. Eng. 27 (4), 515-38 (1985)
- [85] H.R. Oswald and J.R. Günter, Topotactic Preparation of Crystalline Solids, 1976 Crystal Growth and Materials p.415-33, Eds. E. Kaldis and H.J. Scheel, North Holland, Amsterdam (1977)
- [86] J.R. Günter and H.R. Oswald, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 53, 249 (1975)
- [87] N. Seferiadis, Diplomarbeit Universität Zürich (1981)
- [88] K.S. De, J. Ghose and K.S.R.C. Murthy, J. Solid State Chem. 43, 261-66 (1982)
- [89] H. Adkins, Organic Reactions 8, 1 (1954)
- [90] C.L. Thomas, Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York (1970)
- [91] S.I. Gray and L.F. Russel, J. Am. Oil Chemists Soc. 56, 36 (1979)
- [92] S.P. Tonner et al., Applied Catalysis 11, 93-101 (1984)
- [93] A. Imura et al., Bull. Chem. Soc. Japan 56, 2203-07 (1983)
- [94] F.G. Dwyer, Catal. Rev. 6, 261 (1972)
- [95] G. Wrobel et al., Mater. Chem. 6, 19-34 (1981)
- [96] A. d'Huysser et al., Nouveau J. Chim., Vol. 6, No. 9, 437-42 (1982)
- [97] G. Wrobel-Caillieret, thèse No. 570, Université des sciences et techniques de Lille (1982)
- [98] Ashland Oil, Inc., Ashland, Ky. (USA), Ger. Offen. 30 07 139 (1980)
- [99] E.I. du Pont de Nemours & Co., W.A. Lazier, B.P. 301 806 (1927/28)
- [100] R.G. Herman et al., J. Catal. 56, 407-29 (1979)

- [101] R.M. Agny and C.G. Takoudis, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **24**, 50-55 (1985)
- [102] G.-M. Schwab und S.B. Kanungo, Z. Phys. Chemie, Neue Ser., Bd. **107**, 109-20 (1977)
- [103] S. Vepřek, D.L. Cocke, S. Kehl and H.R. Oswald, J. Catal. **100**, 250-63 (1986)
- [104] B.R. Sant et al., J. Sci. Ind. Res., Vol. **43**, 542-69 (1984)
- [105] J.M. Waters & J.A. Ibers, Inorg. Chem. **16**, 3273-77 (1977)
- [106] B.A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840 and Enraf-Nonius, Delft: Structure Determination Package (1982)
- [107] G.M. Sheldrick: SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976) and SHELXS-84, Crystal Structure Solution, University of Göttingen, BRD (1984)
- [108] G.M. Sheldrick: SHELXTL, an integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data, version 4.1 & 5.1 (1983/85)
- [109] H. Schenk et al. (Eds.), Computing in Crystallography, University Press, Delft (1978)
- [110] M.J. Buerger, Kristallographie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1977)
- [111] G.H. Stout and L.H. Jensen, X-Ray Structure Determination, Macmillan Publishing Co., New York (1968)
- [112] Ch. Bärlocher & H. Möck, Acta Cryst. **A31**, S 237 (1975)
- [113] Ch. Bärlocher, The X-ray Rietveld System XRS-82, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zürich (1982)
- [114] C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Oak Ridge National Laboratory ORNL-5138, third revision (1976)
- [115] R.X. Fischer, A Fortran Plot Program for Crystal Structure Illustrations (STRUPLO-84), J. Appl. Cryst. **18**, 258-262 (1985)
- [116] J.W. Visser, A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data, J. Appl. Cryst. **2**, 89-95 (1969)
- [117] D. Schwarzenbach, LATCON, Université de Lausanne (1977): J.M. Stewart et al., XRAY SYSTEM, Computer Science Center, University of Maryland (1972)
- [118] K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé, J. Appl. Cryst. **10**, 73-4 (1977)
- [119] G. Lombardi, For Better Thermal Analysis, ICTA, Rom (1980)

- [120] R.C. Mackenzie (Ed.), Differential Thermal Analysis, Vol. 1-2, Academic Press, London (1970/72)
- [121] J.L. McNaughton and C. Mortimer, Differential Scanning Calorimetry, Perkin-Elmer Corp., Norwalk (1975)
- [122] J. Šesták, V. Šatava and W.W. Wendlandt, The Study of Heterogeneous Processes by Thermal Analysis, *Thermochim. Acta* **7**, 333-556 (1973)
- [123] H.R. Oswald and E. Dubler, Reviews on Analytical Chemistry, 153-94, Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften (1977)
- [124] H.R. Oswald and H.G. Wiedemann, *J. Thermal Anal.*, Vol. **12**, 147-68 (1977)
- [125] H.R. Beer, Strukturelle und kinetisch-mechanistische Untersuchungen von Phasenumwandlungen in festen Nickel(II)-Dihalogeno-Diazabutadien-Komplexen, Dissertation Universität Zürich (1982)
- [126] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie **60**, Cu(B), 1215 ff., Verlag Chemie, Weinheim (1965)
- [127] N. Parravano, A. Pasta, *Gazz. Chim. Ital.* **37**, 252-64 (1907)
- [128] S.H.C. Briggs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **56**, 246-60 (1908)
- [129] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1982)
- [130] R. Ugglä et al., *Suomen Kemistil.* **B43**, 488-91 (1970)
- [131] D. Blum and J.C. Guitel, *Acta Cryst.* **B36**, 667-69 (1980)
- [132] G.B. Jameson, N. Seferiadis and H.R. Oswald, *Acta Cryst.* **C42**, 984-87 (1986)
- [133] Tabellen mit den Strukturfaktoren $|F_{\text{obs}}|$ vs. $|F_{\text{calc}}|$ und anisotropen Temperaturfaktoren sind am Anorganisch Chemischen Institut der Universität Zürich erhältlich
- [134] D. Blum et al., *Acta Cryst.* **B35**, 2685-2687 (1979)
- [135] E. Dubler, Beiträge zur Strukturchemie sechsfach koordinierter Cu(II)- und Mn(III)-Verbindungen, Habilitationsschrift Universität Zürich (1976)
- [136] D. Reinen, *J. Solid State Chem.* **27**, 71-85 (1979)
- [137] B.J. Hathaway, A New Look at the Stereochemistry and Electronic Properties of Complexes of the Copper (II) Ion, Structure and Bonding **57**, 55-118, Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [138] N. Seferiadis, R. Prewé and H.R. Oswald, in Vorbereitung (1986)
- [139] F. Dröge, *Lieb. Ann. Chem.* **101**, 39-41 (1857)

- [140] J. Schulze, Z. Anorg. Chem. 10, 148-54 (1895)
- [141] M. Gröger, Z. Anorg. Chem. 66, 7-19 (1910)
- [142] D. Blum, J. Appl. Cryst. 12, 606 (1979)
- [143] N.E. Konyukhova et al., Russ. J. Inorg. Chem. 17(7), 935-37 (1972)
- [144] L. Walter-Lévy et Michel Goreaud, Bull. Soc. Chim. Fr. No. 3, 830-35 (1973)
- [145] O. Marks und J.R. Günter, Proc. of the 8th European Congress on Electron Microscopy, Eds. Á. Csanády et al., Budapest, Vol. 2, 1167-68 (1984)
- [146] O. Marks, Dissertation Universität Zürich, in Bearbeitung (1986)
- [147] J. Arsène et al., Rev. Chim. Minér. t. 15, 318-27 (1978)
- [148] Z. Gabelica et al., J. Thermal Anal. Vol. 18, 315-27 (1980)
- [149] F. Hanic et al., J. Solid State Chem. 59, 190-200 (1985)
- [150] K. Brandt, Ark. Kemi Mineral. Geol. 17A, no. 6, 1-13 (1943)
- [151] N. Seferiadis and H.R. Oswald, Acta Cryst. C, im Druck (1986)
- [152] B.J. Hathaway and A.A.G. Tomlinson, Coordin. Chem. Rev. 5, 1-43 (1970)
- [153] K. Leschewski und K. Kothe, Z. Anorg. Allg. Chem. 240, 322-30 (1939)
- [154] W.H. Hartford, J. Amer. Chem. Soc. 66, 312 (1944)
- [155] A. Müller et al., Monatshefte für Chemie 104, 836-47 (1973)
- [156] B.R.S. Senegar and G. Narain, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 1087-88 (1975)
- [157] C.S. Kelley, L.L. Pytlewski, L. Eng, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1367-70 (1975)
- [158] W. WM. Wendlandt and J.P. Smith, The Thermal Properties of Transition-Metal Ammine Complexes, Elsevier, Amsterdam (1967)
- [159] B. Morosin, Acta Cryst. B25, 19-30 (1969)
- [160] J.Y. Le Marouille et al., Acta Cryst. B36, 2558-60 (1980)
- [161] Lazier, U.S. Patent 1 746 782 (1930)
- [162] R. Connor, K. Folkers and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 54, 1138 (1932)
- [163] G. Calingaert and G. Edgar, Ind. Eng. Chem. 26, 878-80 (1934)
- [164] B.G. Erenburg et al., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (1), 51-7 (1981)

- [165] V.R. Choudhary and S.G. Pataskar, J. Thermal Anal. 17, 45-56 (1979)
- [166] V.R. Choudhary and S.G. Pataskar, Chem. Eng. Sci. 35, 933-39 (1980)
- [167] Süd-Chemie AG, München, Ger. Offen. DE 3022330 A1 (1981)
- [168] P. Patnaik et al., Thermochim. Acta 68, 17-25 (1983)
- [169] V.R. Choudhary and S.G. Pataskar, Thermochim. Acta 95, 87-98 (1985)
- [170] A. Vedani, Statische und dynamische Jahn-Teller-Verzerrungen in Mangan(III) und Kupfer(II)-Verbindungen, Dissertation Universität Zürich (1981)
- [171] I.M. Rumanova and G.F. Volodina, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 123, 78-81 (1958)
- [172] D.C. Alarcon, Dissertation Universität Madrid (1975)
- [173] Naiyin Li et al., Acta Cryst. C41, 902 (1985)
- [174] L. Kihlberg et al., Acta Cryst. B27, 2066-70 (1971)
- [175] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie 52, Cr(B), 851ff. (1962)
- [176] P.P. Cord et al., Bull. Soc. Chim. Fr. No. 11, 3846-51 (1969)
- [177] H. Pezerat, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 90, 549-57 (1967)
- [178] L. Bieler, Lieb. Ann. 151, 223-6 (1869)
- [179] F. Ephraim und C. Zapata, Helv. Chim. Acta 17, 296-308 (1934)
- [180] N. Seferiadis, E. Dubler and H.R. Oswald, Acta Cryst. C42, 942-45 (1986)
- [181] V.V. Gorbunov et al., Fiz. Goreniya Vzryva 8(4), 523-6 (1972)
- [182] M.T. Klobb, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 508-10 (1890)
- [183] A. Pajunen and M. Lehtonen, Suom. Kemistil. B45, 43-6 (1972)
- [184] M. Beley et al., Ann. Chim. Fr. (Paris) 3, 429-52 (1978)
- [185] W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 670-757 (1953)
- [186] M.A. Mailhe, Ann. Chim. Phys. 27, 362-97 (1902)
- [187] K. Maget, Dissertation Universität Bern (1948)
- [188] W. Nowacki und R. Scheidegger, Helv. Chim. Acta 35, 375-90 (1952)
- [189] W. Feitknecht et al., Ber. XVI IUPAC-Kongress, Paris, 243-48 (1957)
- [190] H.R. Oswald, Helv. Chim. Acta 52(8), 2369-80 (1969)
- [191] R.K. Grasselli et al., Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis, Berlin Vol V, 369-80 (1984)

- [192] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie 53, Mo (B 1), 146-57 (1975)
- [193] A.F. Elzen and G.D. Rieck, Mat. Res. Bull. Vol. 10, 1163-68 (1975)
- [194] F. Theobald and A. Laarif, Mat. Res. Bull. Vol. 20, 653-65 (1985)
- [195] B. Aurivillius and A. Lövenhielm, Acta Chem. Scand. 18, 1937-57 (1964)
- [196] C. Padeste, Diplomarbeit Universität Zürich (1984)
- [197] B.R. Sant and E.T. Varkey, Z. Anal. Chem. 159, 425-27 (1958)
- [198] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford (1984)
- [199] M. Mitewa and P.R. Bontchev, Chromium (V) Coordination Chemistry, Coord. Chem. Rev. 61, 241-72 (1985)
- [200] K. Nag and S.N. Bose, Chemistry of Tetra- and Pentavalent Chromium, Structure and Bonding 63, Springer-Verlag, Berlin (1985)
- [201] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1973)

9. Anhang: Röntgenpulverdiagramme ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)



Nr. 1: $\text{Cu(en)}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



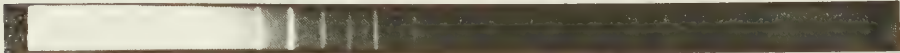
Nr. 2: $\text{Cu(py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$



Nr. 3: $\text{Cu(NH}_3)_4\text{CrO}_4$ Phase I (C2/c)



Nr. 4: $\text{Cu(NH}_3)_4\text{CrO}_4$ Phase II ($\text{P2}_1\text{ n}$)



Nr. 5: $\text{NH}_4\text{Cu(OH)CrO}_4$



Nr. 6: KCu(OH)CrO_4



Nr. 7: $\text{KCu}_2\text{(OH)(OH}_2\text{)(CrO}_4)_2$



Nr. 8: $\text{Cu}_3\text{(py)}_2\text{(OH)}_2\text{(CrO}_4)_2$



Nr. 9: $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{CrO}_4$



Nr. 10: $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{OH})\text{CrO}_4$



Nr. 11: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Nr. 12: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$



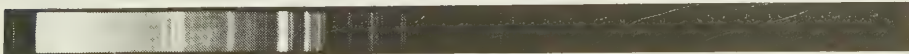
Nr. 13: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2$



Nr. 14: $\text{MnCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$



Nr. 15: monoklines $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$



Nr. 16: triklines $\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$



Nr. 17: $\text{Bi}_3\text{Cr}(\text{V})\text{Cr}(\text{VI})_4\text{O}_{19}$

Lebenslauf

Am 16. Januar 1957 wurde ich, Nikolaos Seferiadis, in meinem Heimatort Athen / Griechenland geboren.

Nach Besuch der Primarschule trat ich 1969 in das Dörpfeld-Gymnasium der Deutschen Schule von Athen ein, welches ich im Juni 1975 mit dem Reifezeugnis (Apolyterion) der Realabteilung abschloss.

Im WS 75/76 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Nach der Grundausbildung und Durchführung einer Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald am Anorganisch-chemischen Institut erwarb ich im Juli 1981 das Diplom in Chemie mit Kristallographie als Nebenfach.

Seit dem 1. September 1981 bin ich am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich als kantonaler Assistent angestellt. In dieser Zeit entstand unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald die vorliegende Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Lehrveranstaltungen von folgenden Dozenten und Lehrbeauftragten:

J.H. Ammeter, H. Arend, E. Batschelet, K. Bauknecht, D.L. Cocke, M. Dobler, A. Dreiding, E. Dubler, R. Eggli, C.H. Eugster, H. Fischer, H. Fritz-Niggli, K. Girgis, R. Grauer, J.R. Günter, H.J. Hediger, W. Heinzelmann, M. Hesse, E. Kaldis, H. Labhart, W. Ludwig, R. Marty, W.M. Meier, V. Meyer, E.K. Modl, M. Müller-Vonmoos, A. Niggli, H.R. Oswald, W. Petter, W. von Philipsborn, A. Portmann, A. Reller, M. Rey, A. Salzer, M. Sguaitamatti, E. Spalinger, H. Streuli, M. Taube, B. Thüli, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, M. Waldmeier, F. Waldner, N. Wirth, A. Wytttenbach

